

Микро- и нанoeлектроника. Физика конденсированного состояния  
Micro- and nanoelectronics. Condensed matter physics

УДК 621.385.6  
<https://doi.org/10.32362/2500-316X-2022-10-6-60-69>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Технология синтеза и электронная структура тройных карбонатов бария-стронция-кальция для катодов СВЧ-приборов

В.И. Капустин <sup>1, @</sup>,  
И.П. Ли <sup>2, @</sup>,  
Н.Е. Кожевникова <sup>2</sup>,  
Э.Ф. Худайгулова <sup>3</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

<sup>2</sup> АО «Плутон», Москва, 107120 Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет, Москва, 119991 Россия

@ Авторы для переписки, e-mail: [kapustin@mirea.ru](mailto:kapustin@mirea.ru), [i.li@pluton.msk.ru](mailto:i.li@pluton.msk.ru)

### Резюме

**Цели.** Тройные карбонаты бария-стронция-кальция различных марок широко используются для нанесения оксидных покрытий на катоды электровакуумных приборов. Из всех типов катодов в электровакуумных приборах оксидные катоды являются одними из самых распространенных, т.к. сочетают в себе эффективность, долговечность, работу при относительно небольших температурах и сравнительно невысокую стоимость. Цели работы – разработка технологии синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция с неравновесным фазовым составом, состоящим из собственно тройного карбоната и фазы чистого карбоната бария, разработка методики контроля качества такого карбоната для применения его в качестве компонента катодного материала для СВЧ-приборов, а также исследование влияния на электронную структуру кристаллитов оксида бария легирующих микропримесей из состава других фаз катодного материала.

**Методы.** Использована методика прецизионного рентгеноструктурного анализа и методы электронной спектроскопии.

**Результаты.** Разработана технология совместного осаждения тройных карбонатов бария-стронция-кальция из их азотнокислых солей, которая при выборе оптимального режима осаждения позволяет получать порошки тройного карбоната с неравновесным фазовым составом. Методами электронной спектроскопии показано, что легирующие примеси кальция, стронция, никеля в кристаллитах оксида бария, формирующихся при термообработке тройных карбонатов, существенно влияют на параметры электронной структуры кристаллитов.

**Выводы.** Совместное влияние кальция и стронция свидетельствует о наличии так называемого синергетического эффекта при легировании оксида бария двумя другими химическими элементами. Методика прецизионного рентгеноструктурного анализа позволяет эффективно контролировать качество неравновесного фазового состава тройных карбонатов, формирующегося при синтезе тройных карбонатов методом титрования и контролировать процессы агломерации наночастиц либо рекристаллизации наноструктурированных фаз, формирующихся при синтезе тройных карбонатов.

**Ключевые слова:** металлопористые катоды, катодный материал, термоэлектронная эмиссия, электронная структура, рентгеноструктурный анализ

• Поступила: 28.03.2022 • Доработана: 05.04.2022 • Принята к опубликованию: 07.09.2022

**Для цитирования:** Капустин В.И., Ли И.П., Кожевникова Н.Е., Худайгулова Э.Ф. Технология синтеза и электронная структура тройных карбонатов бария-стронция-кальция для катодов СВЧ-приборов. *Russ. Technol. J.* 2022;10(6):60–69. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2022-10-6-60-69>

**Прозрачность финансовой деятельности:** Авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## RESEARCH ARTICLE

# Technology of synthesis and electronic structure of triple barium–strontium–calcium carbonates for cathodes of microwave devices

Vladimir I. Kapustin <sup>1, @</sup>,  
Illarion P. Li <sup>2, @</sup>,  
Natalya E. Kozhevnikova <sup>2</sup>,  
Elvira F. Khudaigulova <sup>3</sup>

<sup>1</sup> MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

<sup>2</sup> Pluton, Moscow, 107120 Russia

<sup>3</sup> Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

@ Corresponding authors, e-mail: [kapustin@mirea.ru](mailto:kapustin@mirea.ru), [i.li@pluton.msk.ru](mailto:i.li@pluton.msk.ru)

### Abstract

**Objectives.** Triple barium–strontium–calcium carbonates of various grades are widely used for depositing oxide coatings on cathodes of electrovacuum devices. Of all types of cathodes used in electrovacuum devices, oxide cathodes are among the most common, due to combining efficiency, durability, operation at relatively low temperatures, and a relatively low cost. The aims of this work were to: create a technology for the synthesis of triple barium–strontium–calcium carbonates with nonequilibrium phase compositions that comprise the triple carbonate proper and a pure barium carbonate phase; develop a quality control procedure for such a carbonate for using it as a component of the cathode material for microwave devices; study how the electronic structure of barium oxide crystallites is affected by doping microimpurities from other phases of the cathode material.

**Methods.** The study used precision X-ray diffraction analysis and electron spectroscopy.

**Results.** A technology was developed for the co-precipitation of triple barium–strontium–calcium carbonates from their nitrate salts. Under optimal precipitation conditions, this produces triple carbonate powders with nonequilibrium phase compositions. Electron spectroscopy showed that the parameters of the electronic structure of the crystallites are significantly affected by doping impurities of calcium, strontium, and nickel in barium oxide crystallites formed by heat treatment of triple carbonates.

**Conclusions.** Calcium and strontium have a synergistic effect on the doping of barium oxide with the two other chemical elements. As well as efficiently controlling the quality of the nonequilibrium phase composition of triple carbonates, which is formed during the synthesis of triple carbonates by the titration method, precision X-ray diffraction analysis can be used to efficiently control the processes of agglomeration of nanoparticles or recrystallization of nanostructured phases formed during the synthesis of triple carbonates.

**Keywords:** porous-metal cathodes, cathode material, thermionic emission, electronic structure, X-ray diffraction analysis

• Submitted: 28.03.2022 • Revised: 05.04.2022 • Accepted: 07.09.2022

**For citation:** Kapustin V.I., Li I.P., Kozhevnikova N.E., Khudaigulova E.F. Technology of synthesis and electronic structure of triple barium–strontium–calcium carbonates for cathodes of microwave devices. *Russ. Technol. J.* 2022;10(6):60–69. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2022-10-6-60-69>

**Financial disclosure:** The authors have no a financial or property interest in any material or method mentioned.

The authors declare no conflicts of interest.

## ВВЕДЕНИЕ

Тройные карбонаты бария-стронция-кальция до настоящего времени широко применяются в качестве компонента многих типов катодов СВЧ электровакуумных приборов, в частности в качестве основного компонента оксидно-никелевого катода. Основные характеристики тройных карбонатов строго определены по химическому и гранулометрическому составу [1, 2]. Существуют различные технологии синтеза тройных карбонатов [3–11]. В то же время эффективность функционирования таких катодов сильно зависит от технологии синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция. На рис. 1а приведена равновесная тройная диаграмма состояния тройных карбонатов [12], а на рис. 2б – диаграмма состояния тройных оксидов [13], которые формируются в результате разложения тройных карбонатов при активировании катодов прогревом при температуре примерно 1000 °С. На диаграммах заштрихованы области составов, применяемых в катодной электронике.

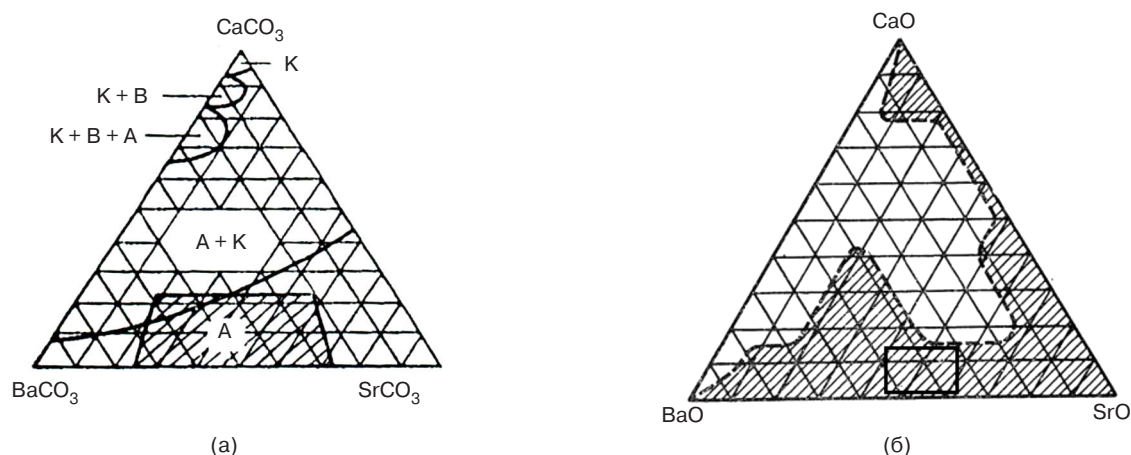
Практически применяемые составы тройных карбонатов представляют собой арагонит с ромбоэдрической кристаллической структурой – тройной твердый раствор карбонатов. Однако известно [14], что в случае термического разложения такого тройного карбоната при активировании катодов и образовании тройного твердого раствора оксидов бария-стронция-кальция работа выхода такого материала будет выше, чем работа выхода чистого оксида

бария. Действительно, в литературе отмечено, что фазовый состав тройных карбонатов, а значит и эффективность его применения при изготовлении катодов, сильно зависит от режима его синтеза [12, 15].

Целями данной работы являются разработка технологии синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция с неравновесным фазовым составом, состоящим из собственно тройного карбоната и фазы чистого карбоната бария, разработка методики контроля качества такого карбоната для применения его в качестве компонента катодного материала для СВЧ-приборов, а также исследование влияния на электронную структуру кристаллитов оксида бария легирующих микропримесей из состава других фаз катодного материала.

## ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ТРОЙНОГО КАРБОНАТА

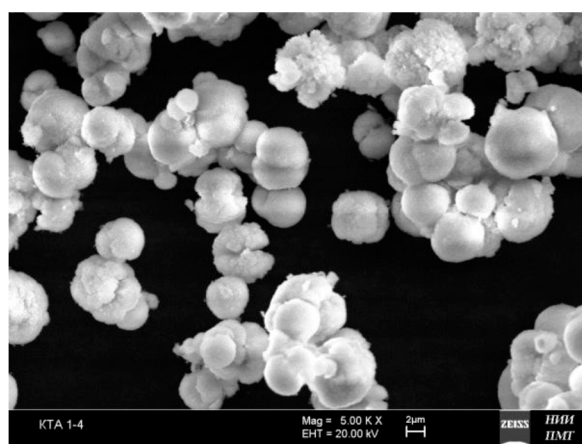
Тройные карбонаты бария-стронция-кальция марки КТА-1-6 получали быстрым приливанием 3.5-молярного водного раствора углекислого аммония, стабилизированного аммиаком к 1-молярному водному раствору соответствующих азотнокислых солей при комнатной температуре. Тройной карбонат бария-стронция-кальция марки КТА-1-4 получали приливанием 0.9-молярного водного раствора соответствующих азотнокислых солей, нагретых до 45 °С, к 3.5-молярному водному раствору углекислого аммония, стабилизированного аммиаком.



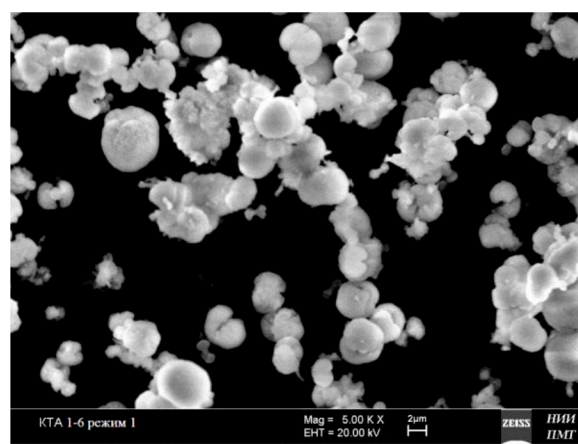
**Рис. 1.** Фазовые диаграммы систем  $\text{BaCO}_3\text{--SrCO}_3\text{--CaCO}_3$  (а) [1] и  $\text{BaO--CaO--SrO}$  (б) [2]

**Таблица 1.** Режимы синтеза тройных карбонатов бария-стронция-кальция

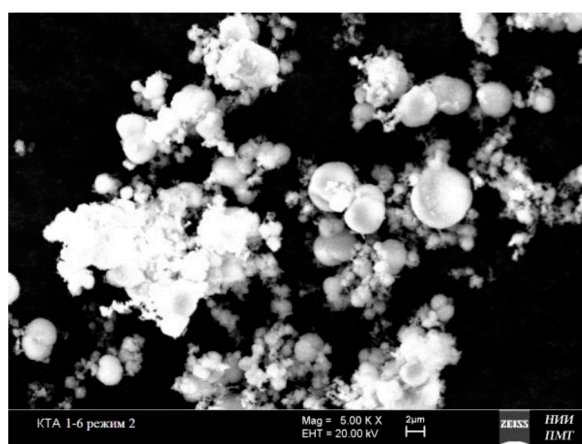
Параметр	Варианты продуктов синтеза			
	КТА-1-4	КТА-1-6, режим 1	КТА-1-6, режим 2	КТА-1-6, режим 3
Морфология продукта	Рис. 2а	Рис. 2б	Рис. 2в	Рис. 2г
Средний размер зерна, мкм (измерено на ПСХ-10а, ЛабНаучПрибор, Россия)	3.9	1.9	0.9	2.0
Состав $\text{BaCO}_3\text{:SrCO}_3\text{:CaCO}_3$ , %	50:43:6	50:43:6	50:43:6	54:40:5
Температура раствора нитратов, °С	46	26	30	30
Молярная концентрация раствора нитратов	0.9	1	1	1



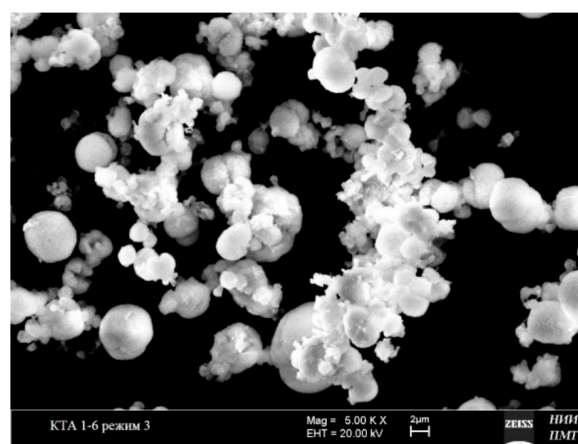
(а)



(б)



(в)



(г)

**Рис. 2.** Микрофотографии частиц тройного карбоната бария-стронция-кальция

При отработке технологии синтеза неравновесных фазовых составов тройных карбонатов были исследованы различные режимы синтеза, различающиеся скоростью приливания осаждающего компонента в раствор азотнокислых солей и скоростью перемешивания реагирующих растворов.

Структуру порошков продуктов синтеза исследовали методом электронной спектроскопии, фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа. В табл. 1 приведены режимы синтеза тройных карбонатов, а на рис. 2 – морфология частиц продуктов синтеза.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

Продукты синтеза были исследованы методом рентгеноструктурного анализа с использованием добавления в анализируемый материал 20%-го порошка германия в качестве внутреннего эталона, т.к. параметры кристаллической структуры германия известны до пятого знака после запятой. Предварительно были проведены исследования чистого карбоната бария, рентгенограмма которого приведена на рис. 3а. На рис. 3б в качестве примера

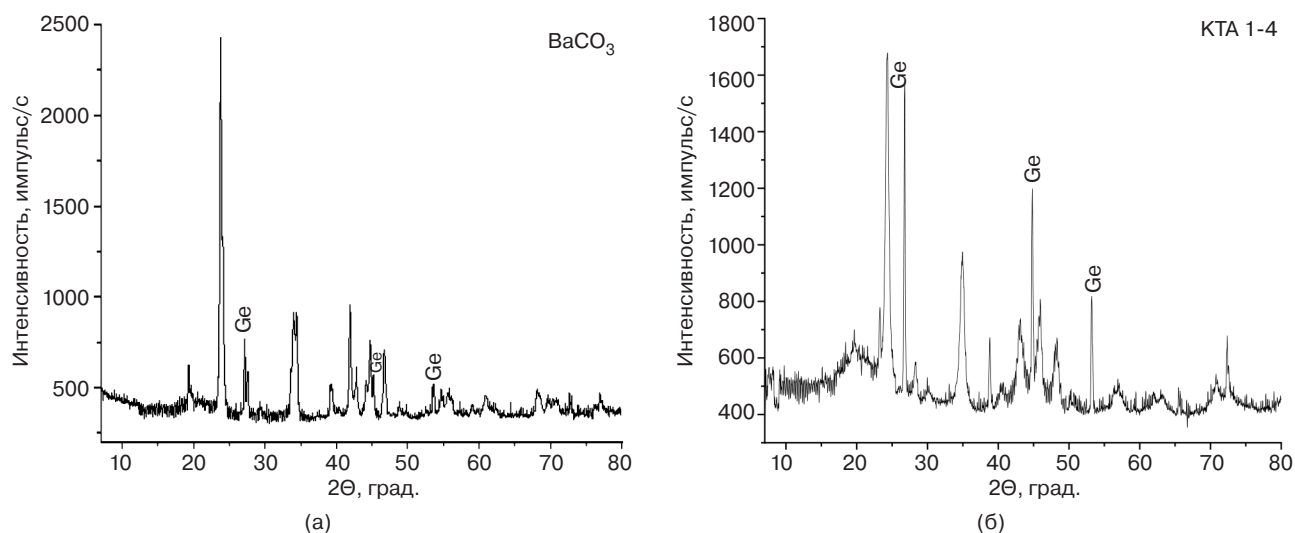


Рис. 3. Рентгенограмма карбоната  $\text{BaCO}_3$  (а) и тройного карбоната марки КТА-1-4 (б)

приведена рентгенограмма синтезированного нами тройного карбоната марки КТА-1-4.

Анализ фазового состава различных продуктов синтеза тройного карбоната показал, что, помимо твердых растворов тройных карбонатов, в продуктах синтеза содержится и чистый карбонат бария, причем содержание его сильно зависит от режима синтеза. Наиболее значимые характеристики рентгенофазового анализа продуктов синтеза тройных карбонатов, а также характеристики чистого карбоната бария приведены в табл. 2.

Анализ полученных рентгенограмм и параметров, приведенных в табл. 2, позволил сформулировать критерии контроля качества тройных карбонатов бария-стронция-кальция для эффективного применения данного материала в качестве компонента катодов СВЧ-приборов. На рис. 4 приведена схема выделения критериев качества тройного карбоната по участку рентгенограммы в области двойных углов развертки рентгеновского спектра  $22^\circ\text{--}28^\circ$ .

На рис. 4 пик 1 – это пик германия, используемого в качестве внутреннего эталона и позволяющего

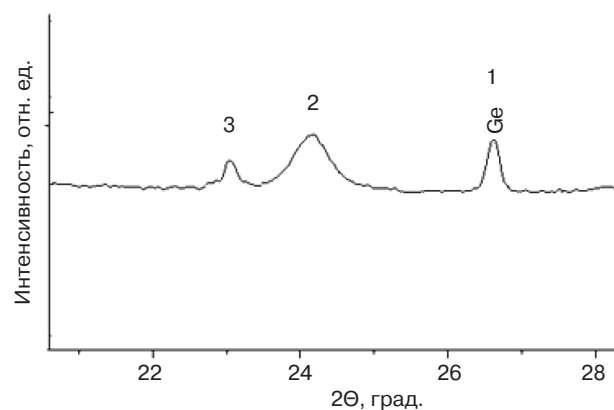


Рис. 4. Схема выделения параметров контроля качества тройных карбонатов

определять положение других пиков на рентгенограмме с точностью до пятого знака после запятой. При этом пик 2 относится к фазе твердого раствора тройных карбонатов, а пик 3 – к фазе чистого карбоната бария. Резюмируя результаты исследований, можно сформулировать физические критерии качества тройного карбоната бария-стронция-кальция

Таблица 2. Параметры контроля качества тройных карбонатов

Параметры	Материал				
	$\text{BaCO}_3$	КТА-1-4	КТА-1-6, режим 1	КТА, режим 2	КТА, режим 3
$a$ , положение пика тройного карбоната, град.	–	23.318	23.654	24.673	23.644
$d$ , межплоскостное расстояние пика в тройном карбонате, А	–	3.660	3.611	3.608	3.613
$\delta\theta$ , уширение пика тройного карбоната, град.	–	0.40	0.43	0.46	0.42
$a_0$ , положение пика карбоната бария, град.	23.778	23.262	23.660	24.22	23.618
$\Delta a$ , смещение пика карбоната бария, град.	Эталон	–0.516	–0.118	0.442	–0.160
$\delta\theta_0$ , уширение пика карбоната бария, град.	0.31	0.20	0.06	0.07	0.10
$I$ , площадь пика карбоната бария в образце относительно площади тройного карбоната, %	100	7.5	1.1	3.8	2.3



для применения его в качестве компонента материалов катодов СВЧ-приборов:

- положение пика 2 (тройного карбоната) отражает состав твердого раствора тройного карбоната;
- ширина пика 2 (тройного карбоната) отражает разброс состава тройного карбоната;
- положение пика 3 (чистого карбоната бария) отражает уровень легирования микропримесями, в том числе кальция и стронция;
- ширина пика 3 (чистого карбоната бария) отражает размер кристаллитов чистого карбоната бария;
- отношение площадей пиков 3 и 2 отражает содержание чистого карбоната бария в продукте синтеза.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

Другим компонентом оксидно-никелевых катодов, помимо тройного карбоната бария-стронция-кальция, является никель в виде порошка с размером частиц 15–25 мкм. Никель выполняет функцию металлической фазы, повышающей тепло- и электропроводность материала, а также катализатора разложения тройного карбоната до соответствующих оксидов бария-стронция-кальция. Кроме того, атомы никеля, внедряясь в кристаллическую решетку оксида бария, влияют на параметры электронной структуры оксида. Очевидно, что функции катализатора и легирующего элемента более эффективно смогут выполнять наночастицы никеля, введенные в состав катодного материала в качестве дополнительного компонента. В связи с этим, нами была исследована электронная структура материала состава  $0.9\text{Ni} + 0.1(\text{тройной карбонат КТА-1-6} + 0.1\text{Ni(нано)})$ . В качестве нанопорошка был использован порошок никеля с размерами частиц 80 нм, изготовленный по нашему заказу в Научно-производственном комплексе «Передовые порошковые технологии» (г. Томск, Россия) распылением проволоки никеля методом электровзрыва.

При исследовании электронной структуры материалов был использован электронный спектрометр высокого разрешения Theta Probe (производитель Thermo Fisher Scientific, США). Спектрометр оснащен электронным анализатором высокого разрешения типа сферического зеркала, источником рентгеновского излучения, электронными пушками нескольких типов и позволяет проводить исследования материалов методами электронной спектроскопии для химического анализа и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

В качестве исходных компонентов при изготовлении экспериментальных образцов были использованы порошок тройного карбоната марки КТА-1-6

(ОСТ 11-ОД0.028.002-76<sup>1</sup>, Плутон, Россия); порошок никеля с размерами частиц 15–25 мкм марки ПНК-1Л7 (Кольская ГМК, Россия); порошок наноникеля (ТУ 1791-003-36280340-2008, Передовые порошковые технологии<sup>2</sup>, Россия). После перемешивания компонентов в смесителе типа «турбула» ПАСМ1.000.001 (НПК «ИСТЭЛ», Россия) образцы материалов помещали в молибденовые лодочки (изготовленные вручную по ГОСТ 25442-82<sup>3</sup> из листа молибдена марки МЧ, толщиной листа 0.22 мм, ПО «Вольфрам», Россия) с алундированным молибденовым вкладышем (изготовлены алундированием листов молибдена по внутренней технологии предприятия) на никелевых пластинах и спекали «насыпью» в вакуумной печи СШВЭ-1-2,5/25-И2 (НПО «ЦНИИТМАШ, Россия) с плавным подъемом температуры до 1200 °С в течение 2 ч. Для исследования прессовали таблетки диаметром 7.6 мм и толщиной 1 мм. Прессование осуществляли на лабораторном прессе Vaneox 25t (FLUXANA GmbH & Co.KG., Германия) в стальных пресс-формах при удельном усилии прессования  $P_{\text{уд}} \sim 4.5\text{--}5 \text{ т/см}^2$ .

На рис. 5 приведен электронный спектр состояний бария в исследованном образце материала состава  $0.9\text{Ni} + 0.1(\text{тройной карбонат КТА-1-6} + 0.1\text{Ni(нано)})$ , а в табл. 3 дана его расшифровка.

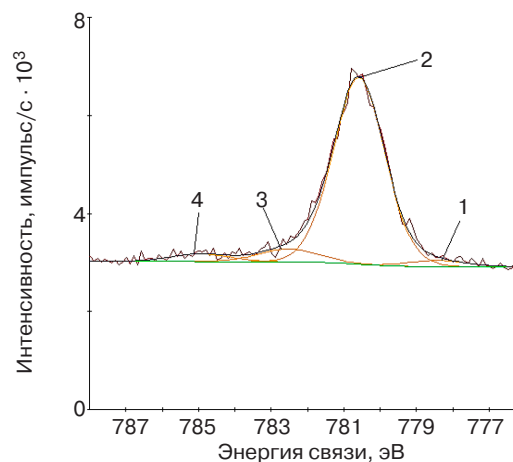


Рис. 5. Электронный спектр бария в образце материала  $0.9\text{Ni} + 0.1(\text{КТА} + 0.1\text{Ni (нано)})$

<sup>1</sup> ОСТ 11-ОД0.028.002-76. Приборы электровакуумные. Карбонаты щелочно-земельных металлов бария, стронция, кальция. Технические условия. <http://www.docum.ru/ost.asp?id=262135>. Дата обращения 28.10.2022. [OST 11-ОД0.028.002-76. Electro-vacuum devices. Carbonate of alkaline-earth metals of barium, strontium, calcium. Specifications. <http://www.docum.ru/ost.asp?id=262135>. Accessed October 28, 2022 (in Russ.).]

<sup>2</sup> <http://www.nanosized-powders.com>. Дата обращения 28.10.2022. / Accessed October 28, 2022 (in Russ.).

<sup>3</sup> ГОСТ 25442-82. Межгосударственный стандарт. Полосы молибденовые отожженные для глубокой вытяжки. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 2004. [GOST 25442-82. Interstate standard. Molybdenum annealed strips for deep drawing. Specifications. Moscow: Izd. Standartov; 2004 (in Russ.).]

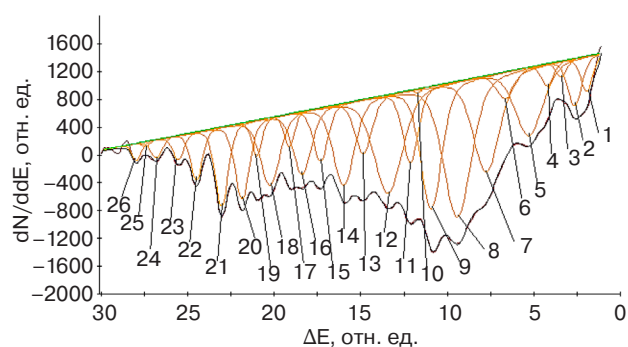
**Таблица 3.** Расшифровка электронного спектра бария в образце материала 0.9Ni + 0.1(KTA + 0.1Ni (нано))

№ пика	Энергия пика, эВ	Интенсивность пика, импульс/с	Ширина пика, эВ	Барий в соединении
1	778.43	124.17	1.96	Ba(OH) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
2	780.58	3806.47	1.74	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ni <sub>y</sub>
3	782.51	262.61	1.98	BaO <sub>(1-x)</sub>
4	784.94	159.08	1.95	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub>

**Таблица 4.** Параметры характеристических потерь в оксидных фазах материала 0.9Ni + 0.1(KTA + 0.1Ni (нано))

№ фазы	Фазовый состав	Параметр				
		$E_{\text{пов}}, \text{эВ}$	$E_{\text{об}}, \text{эВ}$	$N_{\text{пов}}, \text{м}^{-3}$	$N_{\text{об}}, \text{м}^{-3}$	$N_{\text{пов}}/N_{\text{об}}$
1	BaO <sub>(1-x)</sub>	1.96	2.56	$4.84 \cdot 10^{24}$	$4.15 \cdot 10^{24}$	1.17
2	Ba <sub>(1-y-z)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub> Sr <sub>z</sub>	3.40	5.42	$1.05 \cdot 10^{25}$	$1.33 \cdot 10^{25}$	0.79
3	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ni <sub>y</sub>	7.81	10.84	$4.76 \cdot 10^{25}$	$4.60 \cdot 10^{25}$	1.03

Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов были исследованы плазменные потери энергии электронов при возбуждении объемных и поверхностных плазмонов в оксидных фазах из табл. 3. На рис. 6 приведен спектр характеристических потерь энергии электронов после его дифференцирования для более четкого выделения пиков характеристических потерь.

**Рис. 6.** Спектр характеристических потерь энергии электронов в материале 0.9Ni + 0.1(KTA + 0.1Ni (нано))

Оксид бария, формирующийся при термообработке материала и содержащий кислородные вакансии, является полупроводником донорного типа, при этом остальные карбонатные или оксидные фазы в катодном материале – диэлектрики. Поэтому при бомбардировке поверхности материала электронами средних энергий они будут испытывать характеристические потери энергии, обусловленные возбуждением объемных и поверхностных плазмонов – коллективных колебаний электронов кислородных вакансий, энергии которых, соответственно  $E_{\text{об}}$  и  $E_{\text{пов}}$ , определяются известными выражениями:

$$\Delta E_{\text{об}} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{\text{об}}}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{пов}} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{\text{пов}}}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (2)$$

где  $e^*$  – эффективный заряд кислородной вакансии,  $m^*$  – эффективная масса электронов кислородных вакансий,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\epsilon = 3.6$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария,  $N_{\text{об}}$  – объемная концентрация кислородных вакансий,  $N_{\text{пов}}$  – поверхностная концентрация кислородных вакансий.

Таким образом, полные потери  $\Delta E$  на возбуждение плазменных колебаний можно представить в виде:

$$\Delta E = n_1 E_{\text{об}} + n_2 E_{\text{пов}}, \quad (3)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – целые числа.

Пики характеристических потерь 1–26 на рис. 6 хорошо группируются в 9 рядов, которые (по три ряда) относятся к фазам BaO<sub>(1-x)</sub>, Ba<sub>(1-y)</sub>O<sub>(1-x)</sub>Ni<sub>y</sub>, Ba<sub>(1-y)</sub>O<sub>(1-x)</sub>Ca<sub>y</sub>. В табл. 4 приведены сводные данные по параметрам характеристических потерь энергии электронов, а также рассчитанные значения объемной и поверхностной концентрации кислородных вакансий в различных фазах оксида бария.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, технология совместного осаждения тройных карбонатов бария-стронция-кальция из их азотнокислых солей при выборе оптимального режима осаждения позволяет получать порошки

тройного карбоната с неравновесным фазовым составом.

Результаты исследования электронной структуры карбонатов, содержащих нанопорошок никеля, позволяют сделать следующие выводы:

1. В фазе  $\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Ni}_y$  величины объемной и поверхностной концентраций кислородных вакансий выше, чем в простой фазе  $\text{BaO}_{(1-x)}$ , что должно сопровождаться более низкой работой выхода данной фазы, а значит и более высокой плотностью тока термоэмиссии.
2. В фазе  $\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Ca}_y\text{Sr}_z$  величина объемной концентрации вакансий меньше, чем в фазе  $\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Ni}_y$ , однако отношение поверхностной и объемной концентрации вакансий существенно меньше единицы, т.е. поверхность обеднена кислородными вакансиями, что должно сопровождаться уменьшением искривления энергетических зон вверх, т.е. снижением работы выхода материала.
3. Совместное влияние кальция и стронция свидетельствует о наличии так называемого синергетического эффекта при легировании оксида бария двумя другими химическими элементами.

Результаты исследования кристаллической структуры тройных карбонатов, синтезированных методом титрования, позволяют сделать следующие заключения:

- методика прецизионного рентгеноструктурного анализа позволяет эффективно контролировать качество неравновесного фазового состава тройных карбонатов, формирующегося при синтезе тройных карбонатов методом титрования;
- методика прецизионного рентгеноструктурного анализа позволяет эффективно контролировать процессы агломерации наночастиц либо рекристаллизации наноструктурированных фаз, формирующихся при синтезе тройных карбонатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никонов Б.П. *Оксидный катод*. М.: Энергия; 1979. 240 с.
2. Капустин В.И., Ли И.П., Кожевникова Н.Е., Худайгулова Э.Ф. Новые критерии контроля качества тройных карбонатов бария-стронция-кальция. *Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы*. 2021;3(262):94–98. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46663947>
3. Карсакова М.Б., Петрова О.Б. Процессы кристаллообразования тройных карбонатов для технологии катодов электровакуумных приборов. В сб.: *Молодежь и XXI век – 2022*. Материалы 12-й Международной молодежной научной конференции: в 4-х т. Курск; 2022. Т. 4. С. 32–36.

## Вклад авторов

**В.И. Капустин** – определение научной концепции; изучение электронной структуры материалов; анализ и интерпретация данных; написание первоначального текста статьи.

**И.П. Ли** – исследование структуры порошков синтезированных продуктов методом электронной спектроскопии; анализ и интерпретация данных; участие в написании первоначальной версии текста статьи.

**Н.Е. Кожевникова** – разработка технологии синтеза неравновесных фазовых составов тройных карбонатов; синтез тройных карбонатов марок КТА-1-6, КТА-1-4; подготовка образцов материалов для изучения их электронной структуры; участие в написании первоначальной версии текста статьи.

**Э.Ф. Худайгулова** – исследование фазового состава порошков синтезированных продуктов методом рентгенофазового анализа; участие в написании первоначальной версии текста статьи.

Все авторы одобрили окончательный вариант текста статьи.

## Authors' contributions

**V.I. Kapustin** – definition of the research concept; study of the electronic structure of materials; analysis and interpretation of data; writing the initial text of the manuscript.

**I.P. Li** – investigation of the powder structure of synthesized products via electron spectroscopy; analysis and interpretation of data; participation in writing the initial text of the manuscript.

**N.E. Kozhevnikova** – development of technology for the synthesis of non-equilibrium phase compositions of triple carbonates; conducting the synthesis of triple carbonates of KTA-1-6, KTA-1-4 grades; preparation of samples of materials to study their electronic structure; participation in writing the initial text of the manuscript.

**E.F. Khudaigulova** – investigation of the phase composition of powders of synthesized products via X-ray phase analysis; participation in writing the initial text of the manuscript.

All authors have approved the final manuscript for publication.

## REFERENCES

1. Nikonov B.P. *Oksidnyi katod (Oxide Cathode)*. Moscow: Energiya; 1979. 240 p. (in Russ.).
2. Kapustin V.I., Li I.P., Kozhevnikova N.E., Khudaigulova E.F. New criteria for quality control of raw barium-strontium-carbonates calcium. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 2: Poluprovodnikovye pribory*. 2021;3(262):94–98 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46663947>
3. Karsakova M.B., Petrova O.B. Processes of crystal formation of triple carbonates for the technology of cathodes of electrovacuum devices. In: *Youth and 21st century 2022*. Proceedings of the 12th International Youth Scientific Conference. In 4 v. Kursk; 2022. V.1. P. 32–36 (in Russ.).



4. Мосин А.Д., Пастушкова А.А. Исследование структуры тройных карбонатов. В сб.: *Научно-технический прогресс: информация, технология, механизм*. Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции. Стерлитамак; 2020. С. 83–87.
5. Капустин В.И., Ли И.П., Кожевникова Н.Е., Карсакова М.Б., Худайгулова Э.Ф. Синтез и анализ наноразмерных кристаллитов тройных карбонатов бария–стронция–кальция для катодов СВЧ приборов. В сб.: *XI Всероссийская научно-техническая конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ»*. Сборник докладов. Санкт-Петербург. 30 мая – 3 июня 2022 г. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». С. 427–431. URL: <https://mwelectronics.etu.ru/assets/files/2022/427-431.pdf>
6. Александров Е.М., Шофман Г.С., Лубянецкая К.Ф., Фельдман Ф.С. *Способ изготовления эмиссионного материала для оксидных катодов*: пат. 2019878 РФ. Заявл. 26.02.1992; опубл. 15.09.1994.
7. Артюшенко А.И., Батура З.Е., Кривобок В.И., Находнова А.П. *Способ получения мелкодисперсных порошков тройных и двойных карбонатов щелочноземельных элементов*: пат. 180572 РФ. Заявка № 809296/23-4; заявл. 19.12.1962; опубл. 19.03.1966. Бюл. № 8.
8. Доржин Г.С., Незнаев Г.Н., Китаева Т.И., Русакова Ж.П. *Способ получения смешанных карбонатов щелочноземельных металлов*: пат. 520330 РФ. Заявка № 2013007; заявл. 05.04.1974; опубл. 05.07.1976.
9. Евстигнеева Н.К., Калинина И.Д. *Способ получения порошков двойных или тройных карбонатов щелочноземельных металлов*: пат. 880983 РФ. Заявка № 2895040; заявл. 04.01.1980; опубл. 15.11.1981.
10. Смородинова Л.А., Арянина Т.Г. *Эмиссионный материал*: пат. 873301 РФ. Заявка № 2860081; заявл. 27.12.1979; опубл. 15.10.1981.
11. Киселев А.Б., Лобова Э.В., Никонов Б.П. *Способ изготовления активного покрытия оксидных катодов*: пат. 383109 РФ. Заявка № 1608332/26-25; заявл. 04.01.1971; опубл. 23.05.1973.
12. Большаков А.Ф., Абалдуев Б.В., Попов А.И. Фазовая неоднородность смешанных кристаллов карбонатов щелочноземельных металлов и ее влияние на свойства оксидного катода. *Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы*. 1977;13(7):1270–1274.
13. Мойжес Б.Я. *Физические процессы в оксидном катоде*. М.: Наука; 1968. 480 с.
14. Капустин В.И., Ли И.П. *Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов: монография*. М.: ИНФРА-М; 2020. 370 с. ISBN 978-5-16-015560-9
15. Чистякова М.А., Подкопаева Н.Н., Коникова Р.А. Исследование структурно-фазовых превращений оксидного покрытия катодов в процессе формирования и срока службы. *Электронная техника. Серия 4. Электровакuumные и газоразрядные приборы*. 1977;4:106–113.
4. Mosin A.D., Pastushkova A.A. Study of the structure of triple carbonates. In: *Scientific and technological progress: information, technology, mechanism the collection*. Collection of articles on results of the International Scientific and Practical Conference. Sterlitamak; 2020. P. 83–87 (in Russ.).
5. Kapustin V.I., Li I.P., Kozhevnikova N.E., Karsakova M.B., Khudaigulova E.F. Synthesis and analysis of nanoscale crystallites of triple barium–strontium–calcium carbonates for cathodes of microwave devices. In: *XI Vserossiskaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya “Elektronika i mikroelektronika SVCh” (The 11th All-Russian Scientific and Technical Conference “Microwave Electronics and Microelectronics.”* Collection of reports. St. Petersburg. May 30 – June 3, 2022). St. Petersburg: SPbGETU LETI. P. 427–431 (in Russ.). Available from URL: <https://mwelectronics.etu.ru/assets/files/2022/427-431.pdf>
6. Aleksandrov E.M., Shofman G.S., Lubyansetskaya K.F., Fel’dman F.S. *Method for manufacturing emission material for oxide cathodes*: RF Pat. 2019878. Publ. 15.09.1994 (in Russ.).
7. Artyushenko A.I., Batura Z.E., Krivobok V.I., Nakhodnova A.P. *Method for obtaining fine powders of triple and double carbonates of alkaline earth elements*: RF Pat. 180572. Publ. 19.03.1966 (in Russ.).
8. Dorzhin G.S., Neznaev G.N., Kitaeva T.I. Rusakova Zh.P. *Method for obtaining mixed carbonates of alkaline earth metals*: RF Pat. 520330. Publ. 05.07.1976 (in Russ.).
9. Evstigneeva N.K., Kalinina I.D. *Method for obtaining powders of double or triple carbonates of alkaline earth metals*: RF Pat. 880983. Publ. 15.11.1981 (in Russ.).
10. Smorodina L.A., Aryanina T.G. *Emission material*: RF Pat. 873301. Publ. 15.10.1981 (in Russ.).
11. Kiselev A.B., Lobova E.V., Nikonov B.P. *Method for manufacturing an active coating of oxide cathodes*: RF Pat. 383109. Publ. 23.05.1973 (in Russ.).
12. Bol’shakov A.F., Abalduyev B.V., Popov A.I. Phase inhomogeneity of mixed crystals of alkaline earth metal carbonates and its influence on the properties of an oxide cathode. *Izvestiya AN SSSR. Ser. Neorganicheskiye materialy*. 1977;13(7):1270–1274 (in Russ.).
13. Moizhes B.Ya. *Fizicheskie protsessy v oksidnom katode (Physical processes in the oxide cathode)*. Moscow: Nauka; 1968. 480 p. (in Russ.).
14. Kapustin V.I., Li I.P. *Teoriya, elektronnaya struktura i fizikokhimiya materialov katodov SVCh priborov: monografiya (Theory, electronic structure and physical chemistry of microwave device cathode materials)*. Moscow: INFRA-M; 2020. 370 p. (in Russ.). ISBN 978-5-16-015560-9
15. Chistyakova M.A., Podkopaeva N.N., Konikova R.A. Investigation of structural-phase transformations of the oxide coating of cathodes during the formation and service life. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 4. Elektrovakuumnye i gazorazryadnye pribory*. 1977;4:106–113 (in Russ.).

## Об авторах

**Капустин Владимир Иванович**, д.ф.-м.н., профессор, главный специалист, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: kapustin@mirea.ru. Scopus Author ID 7006839899, ResearcherID U-9032-2017, SPIN-код РИНЦ 5072-5992

**Ли Илларион Павлович**, д.т.н., директор технического центра «Базовые технологии ЭВП» АО «Плутон» (105120, Россия, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11). E-mail: i.li@pluton.msk.ru. SPIN-код РИНЦ 9208-6634

**Кожевникова Наталья Евгеньевна**, начальник лаборатории синтеза эмиссионно-активных соединений АО «Плутон» (105120, Россия, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11). E-mail: azariia@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0002-8022-1238>

**Худайгулова Эльвира Фанильевна**, магистрант, Физический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2). E-mail: hudaygulovaelya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-2778-0329>

## About the authors

**Vladimir I. Kapustin**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Specialist, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454 Russia). E-mail: kapustin@mirea.ru. Scopus Author ID 7006839899, ResearcherID U-9032-2017, RSCI SPIN-code 5072-5992

**Illarion P. Li**, Dr. Sci. (Eng.), Director of the Technical Center “Basic Technology of Electric Vacuum Devices,” Pluton (11, Nizhnyaya Syromyatnicheskaya ul., Moscow, 105120 Russia). E-mail: i.li@pluton.msk.ru. RSCI SPIN-code 9208-6634

**Natalya E. Kozhevnikova**, Head of the Laboratory for the Synthesis of Emission-Active Compounds, Pluton (11, Nizhnyaya Syromyatnicheskaya ul., Moscow, 105120 Russia). E-mail: azariia@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0002-8022-1238>

**Elvira F. Khudaigulova**, Undergraduate Student, Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University (1-2, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia). E-mail: hudaygulovaelya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-2778-0329>