

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO – FATEC-SP
CURSO DE MATERIAIS, PROCESSOS E COMPONENTES
ELETRÔNICOS

HEIDI ERBERT

DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES
FINOS DE ÓSMIO EM CATODOS TERMIÔNICOS

SÃO PAULO

2014

HEIDI ERBERT

**DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES
FINOS DE ÓSMIO EM CATODOS TERMIÔNICOS**

Trabalho de Conclusão do Curso, apresentado para
obtenção do grau de TECNÓLOGO no Curso de
Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes
Eletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São
Paulo, FATEC-SP.

Orientador:

Dr. Cláudio Costa Motta

SÃO PAULO

2014

*Dedico este trabalho a minha mãe,
Shirlei, aos meus irmãos Ellen e
Kurt, a minha avó, Derci e a toda
minha família e amigos que me
apoiaram nesta jornada.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Cláudio Costa Motta, Capitão-de-Mar-e-Guerra (EN) da Marinha do Brasil (MB), pela oportunidade, suporte e dedicação como orientador deste projeto.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) por suas instalações e toda sua equipe.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos por meio do processo n.º 800267/2014-1.

Aos amigos e colegas do CTMSP: Daniel, Crispin, Leonel, Diego, Edson, Fernanda, César, Cosme e Keller, pela ajuda e incentivo.

Aos professores que cordialmente aceitaram o convite para participar na banca: Francisco Tadeu Degasperi e Maria Lúcia Pereira da Silva.

A todos os professores da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, pelos ensinamentos passados.

Ao Prof. Davinson e ao auxiliar Abrão do Laboratório de Materiais da FATEC-SP, pela análise de Difração de Raios X.

A todas as pessoas que, embora não estejam explicitamente apresentadas aqui, contribuíram direta e indiretamente para a realização deste projeto.

“O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas, é aquele que faz as verdadeiras perguntas”.

Claude Lévi-Strauss

DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓSMIO EM CATODOS TERMIÔNICOS

HEIDI ERBERT

RESUMO

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver uma técnica de deposição de filmes finos de ósmio sobre a superfície eletroemissora de catodos termiônicos, utilizando a técnica de deposição por *sputtering*.

Conduziu-se um processo de síntese de aluminato de bário e cálcio segundo a técnica de reação em estado sólido. O material obtido foi analisado utilizando-se a técnica de difração de raios-x. E realizou-se uma caracterização termiônica, do catodo tipo B, para obtenção do perfil termiônico e estimativa da função trabalho do catodo.

A análise por difração de raios-x revelou a formação das fases cristalinas desejadas: $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ e $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$. Para a caracterização termiônica, utilizou-se um veículo de teste e o conceito da distribuição da função trabalho prática (PWFD). As curvas PWFD apresentaram uma função trabalho média para o catodo tipo B de, aproximadamente, 2,10 eV.

No tempo da elaboração deste caderno, somente foi conduzida a síntese do material emissor de elétrons e a caracterização termiônica do catodo tipo B.

SUMÁRIO

	Lista de Figuras	iii
	Lista de Tabelas	v
	Lista de Símbolos	vi
1.	Introdução	1
1.1.	Objetivo	2
1.3.	Organização do trabalho	3
2.	Catodos Termiônicos	4
2.1.	Introdução do capítulo	4
2.2.	Breve descrição sobre catodos termiônicos	4
2.3.	Evolução dos Catodos Termiônicos	6
2.4.	Material emissor de elétrons e suas reações	9
2.5.	Processo de fabricação dos catodos termiônicos	10
2.5.1.	Fabricação da matriz de tungstênio	12
2.5.2.	Síntese do material emissor de elétrons	14
2.5.3.	Impregnação do material emissor de elétrons na matriz de Tungstênio	15
2.5.4.	Brasagem da matriz ao corpo de molibdênio	16
2.5.5.	Deposição de ósmio	18
2.6.	Conclusão do capítulo	22
3.	Materiais e Métodos	23
3.1.	Introdução do capítulo	23
3.2.	Materiais precursores	23
3.3.	Síntese do material emissor de elétrons	24
3.3.1.	Secagem dos reagentes precursores	24

3.3.2.	Pesagem dos pós-precursores	24
3.3.3.	Homogeneização dos pós-precursores	25
3.3.4.	Evaporação do solvente	26
3.3.5.	Calcinação	27
3.3.6.	Moagem	27
3.4.	Forno elétrico tubular	29
3.5.	Curvas PWFD (curvas de distribuição da função trabalho prática)	30
3.5.1.	Construção das curvas de desempenho de Míram	30
3.5.2.	Curvas teóricas de Richardson-Dushman	35
3.5.2.1.	Construção das curvas PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 8 \text{ Acm}^{-2}$	35
3.5.2.2.	Construção das curvas PWFD para os demais valores de J_{FSCL}	37
3.6.	Conclusão do capítulo	39
4.	Resultados e Discussões	40
4.1.	Introdução do capítulo	40
4.2.	Difração de raios-x	40
4.3.	Descrição do veículo de teste utilizado para a caracterização termiônica	41
4.4.	Caracterização do Catodo Termiônico do tipo B	45
4.5.	Conclusão do capítulo	58
5.	Conclusões	59
6.	Referências Bibliográficas	61
	Apêndice A	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	a) Catodo termiônico do tipo B; b) Catodo termiônico do tipo M	2
Figura 2	Configuração típica do catodo reservatório do tipo M	8
Figura 3	Fluxograma esquemático do processo de fabricação da matriz porosa de tungstênio	14
Figura 4	Forno utilizado para a impregnação do catodo	16
Figura 5	Diagrama de fase para o sistema Ni-Mo	17
Figura 6	Representação Esquemática do reator de <i>Magnetron Sputtering</i>	19
Figura 7	Diagrama esquemático da máquina de <i>Sputtering</i>	20
Figura 8	Desenho esquemático do sistema de vácuo da máquina de <i>Sputtering</i>	21
Figura 9	Pote de Moagem (à direita) e quantidade de esferas de alumina utilizada (à esquerda)	25
Figura 10	Pote de moagem no moinho	26
Figura 11	Navícula de alumina	26
Figura 12	Textura obtida dos pós após a moagem em almofariz	27
Figura 13	Fluxograma do processo de preparação do aluminato de bário e cálcio	28
Figura 14	Forno Tubular elétrico utilizado na pirólise do aluminato de bário e cálcio	29
Figura 15	Curva de emissão termiônica do catodo reservatório do tipo MMM	31
Figura 16	Curva de emissão termiônica contendo os parâmetros necessários para os cálculos da perveância	32
Figura 17	Curvas de desempenho de Miram para o catodo reservatório do tipo MMM	35
Figura 18	Gráfico PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 8 \text{ Acm}^{-2}$	37
Figura 19	Gráfico PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 4 \text{ Acm}^{-2}$	37
Figura 20	Gráfico PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 2 \text{ Acm}^{-2}$	38
Figura 21	Gráfico PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 1 \text{ Acm}^{-2}$	38
Figura 22	Difratograma do material emissor de elétrons, aluminato de bário e cálcio	41
Figura 23	Montagem e esquema elétrico do veículo de teste	41

Figura 24	Diagrama Esquemático do veículo de teste do catodo	44
Figura 25	Desenho esquemático do sistema de vácuo do veículo de teste	45
Figura 26	Curva de Emissão Termiônica do catodo reservatório do tipo B	53
Figura 27	Curva de desempenho para o catodo tipo B	55
Figura 28	Gráfico PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 38,3 \text{ mA/cm}^2$	56
Figura 29	Gráfico PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 19,5 \text{ mA/cm}^2$	56
Figura 30	Gráfico PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 9,4 \text{ mA/cm}^2$	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros de emissão termiônica para os catodos reservatórios	8
Tabela 2	Função trabalho para vários metais	9
Tabela 3	Característica do pós de tungstênio	12
Tabela 4	Características dos poros da pastilha de tungstênio	13
Tabela 5	Dados experimentais de Miram para o catodo do tipo MMM.	32
Tabela 6	Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 100$ mA.	33
Tabela 7	Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 200$ mA.	33
Tabela 8	Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 400$ mA.	34
Tabela 9	Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 800$ mA.	34
Tabela 10	Valores de densidades de correntes e correntes normalizadas obtidas por meio da equação de Richardson-Dushman.	36
Tabela 11	Função trabalho efetiva do catodo para diferentes valores de J_{FSCL}	38
Tabela 12	Relação de itens do veículo de teste	43
Tabela 13	Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 9,5A	46
Tabela 14	Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 9,25A	47
Tabela 15	Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 9A	48
Tabela 16	Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 8,75A	49
Tabela 17	Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 8,5A	50
Tabela 18	Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 8,25A	51
Tabela 19	Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 8A	52
Tabela 20	Temperatura do catodo em função da corrente do filamento	54

Tabela 21	Corrente normalizada para $J_{\text{FSCL}} = 38,3 \text{ mA/cm}^2$	54
Tabela 22	Corrente normalizada para $J_{\text{FSCL}} = 19,5 \text{ mA/cm}^2$.	55
Tabela 23	Corrente normalizada para $J_{\text{FSCL}} = 9,4 \text{ mA/cm}^2$	55
Tabela 24	Função trabalho efetiva do catodo para diferentes valores de J_{FSCL}	57
Tabela 1A	Massa molar das substâncias	64
Tabela 2A	Cálculo das massas para obtenção final de 20g de $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$	67

LISTA DE SÍMBOLOS

ϕ	Função Trabalho	eV
ϕ_E	Função Trabalho Efetiva	eV
ddp	Diferença de potencial	
I	Corrente Elétrica	A
I	Corrente Normalizada	%
I_f	Corrente do Filamento	A
I_{FSCL}	Corrente Limitada Pela Carga Espacial	A
J	Densidade de Corrente	A.cm ⁻²
J	Densidade de Corrente Normalizada	%
J	Densidade de Corrente de Convecção	A.cm ⁻²
J_{FSCL}	Densidade de Corrente Limitada Pela Carga Espacial	A.cm ⁻²
k_B	Constante de Boltzmann (8,615 x 10 ⁻⁵ eV/K)	eV/K
ppm	Partes por milhão	
Perv	Perveância	Perv
T	Temperatura	K ou °C
T_{Catodo}	Temperatura do Catodo (<i>temperature brightness</i>)	°C _B
V	Potencial Elétrico	V

1. INTRODUÇÃO

Há mais de uma década, as pesquisas desenvolvidas nas instalações do Centro Tecnológica da Marinha em São Paulo (CTMSP) buscam o domínio na tecnologia de construção de dispositivos de micro-ondas de alta-potência, tanto as válvulas de ondas progressivas (TWT) e quanto os amplificadores klystron. Os catodos termiônicos são componentes indispensáveis nos estudos destes dispositivos, pois eles fornecem elétrons para a formação do feixe de elétrons.

O motivo dos estudos desta tecnologia visa à incorporação destes dispositivos nas fragatas da Marinha, da classe Greenhalgh, uma vez que estes navios necessitam de sistemas radares sofisticados. Esses dispositivos também são empregados nos estágios de potência dos sistemas de comunicação via satélite, nos enlaces de micro-ondas, em rádio difusão em UHF, em sistemas radar, e, na tecnologia de aceleradores de partículas de micro-ondas. Visto a complexidade dos dispositivos de micro-ondas de alta-potência, eles apresentam elevado custo, tanto os dispositivos, quanto as peças para reposição, e longo tempo de entrega, uma vez que os dispositivos são fabricados no exterior e fornecidos sob encomenda.

Tanto a TWT, quanto os amplificadores klystron, possuem um canhão de elétrons, uma região de deriva e um coletor. Após o fornecimento dos elétrons pelo canhão eletrônico, o feixe pode ser formado após a devida aceleração e colimação estes elétrons. O feixe de elétrons, ao passar pela região de deriva é coletado no coletor.

Para a amplificação de sinais de micro-ondas, necessita-se um componente capaz de fornecer um feixe eletrônico com alta densidade (superior a 2 A/cm^2), os catodos termiônicos são os únicos capazes de fornecer esta corrente. Tendo em vista esta característica, surgiram-se diversos estudos para a fabricação de catodos que fornecessem: elevada densidade de corrente de emissão, longo tempo de vida (superior a 8.000h), baixa função trabalho (inferior a 2,5 eV), e baixa temperatura de operação (inferior a 1400K).

O catodo impregnado do tipo M, objeto de investigação do presente trabalho, apresenta basicamente a seguinte estrutura: corpo de molibdênio, brasada a uma matriz de tungstênio poroso, impregnada com aluminato de bário e cálcio, com um filme fino de ósmio, de aproximadamente 5.000 \AA , depositado sobre a superfície emissora, e um filamento de tungstênio, utilizado para o fornecimento de energia térmica ao catodo. Quando o filamento é aquecido, por meio de corrente elétrica, aquece-se o catodo de forma que ocorra a difusão do bário livre, presente no material emissor de elétrons, formando uma monocamada na superfície emissora. Com a quantidade de energia térmica suficiente é possível extrair elétrons

deste material, formando uma nuvem eletrônica. O feixe de elétrons é formado após a aplicação de um campo elétrico entre o catodo e um anodo.

Para a caracterização termiônica do catodo investigado, realizou-se um estudo para estabelecer sua eficiência utilizando-se o conceito de Distribuição da Função Trabalho Prática (PWFD), desenvolvida por Miram [3],[15]. Empregando-se esta técnica, é possível traçar o perfil termiônico do catodo estudado, e descobrir o valor médio de função trabalho, determinando, assim, a eficiência do catodo.

1.1. Objetivo

Este trabalho visa o estabelecimento de um processo de deposição de filme fino de ósmio, segundo a técnica de sputtering, na tentativa de obter-se uma redução na função trabalho do catodo termiônico impregnado, do tipo M. Pois, um ponto fundamental na tecnologia de fabricação dos catodos termiônicos é a investigação de mecanismos que permitam a redução da função trabalho da superfície emissora, o que, por sua vez, implicará em um aumento da eficiência.

Tendo em vista que a emissão termiônica é o parâmetro de relevância na tecnologia de válvulas de micro-ondas, desenvolveu-se um procedimento capaz de caracterizar o catodo. A proposta inicial neste procedimento era a caracterização termiônica dos catodos impregnados do tipo B e do tipo M, visando a comparação de sua emissão de elétrons e seus parâmetros termiônicos. No tempo da elaboração deste caderno, somente foi conduzido a elaboração do catodo tipo B. A FIG. 1 apresenta um desenho esquemático do catodo tipo B e do tipo M.

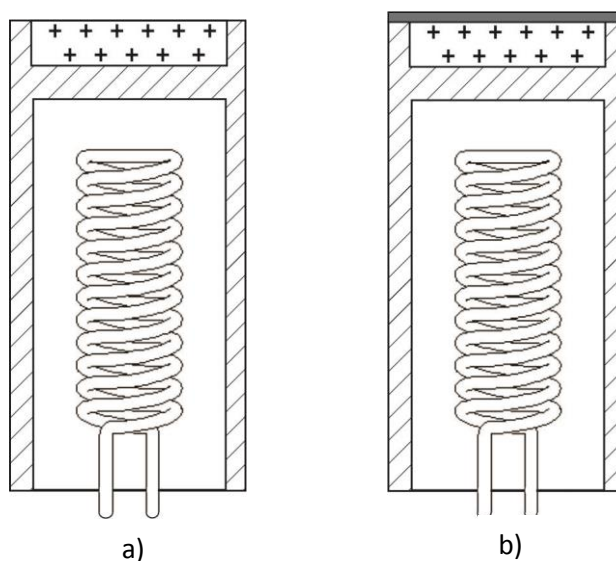


Figura 1 – a) Catodo termiônico do tipo B; b) Catodo termiônico do tipo M

1.2. Organização do Trabalho

O capítulo 2 descreve, brevemente, os conceitos básicos para o entendimento do funcionamento dos catodos termiônicos. São listados os diversos tipos de catodos existentes, seus materiais emissores de elétrons e as reações que envolvem a migração do bário até a superfície emissora. Também apresenta os processos de fabricação que envolve um catodo impregnado do tipo M.

O capítulo 3 descreve os materiais e métodos empregados neste trabalho, podendo-se citar a obtenção do material emissor de elétrons, e o método de caracterização do catodo termiônico, para obtenção do perfil termiônico do catodo.

O capítulo 4 apresenta os resultados da difração de raios-x do aluminato de bário e cálcio e da caracterização termiônica do catodo impregnado do tipo B.

Por fim, o capítulo 5 apresentam-se as conclusões deste trabalho.

2. CATODOS TERMIONICOS

2.1. Introdução do Capítulo

Este capítulo dedica-se à descrição dos principais tipos de catodos termiônicos desenvolvidos pela indústria e em centros de pesquisas, descrevendo-se suas principais características e parâmetros termiônicos. As reações que envolvem o material emissor de elétrons também é um assunto tratado no capítulo.

Neste capítulo, também serão descritos os processos de fabricação utilizados para a obtenção do catodo tipo M. O catodo, para condições adequadas de operação, deve apresentar um processo de fabricação bem controlado. A confiabilidade da emissão termiônica depende de diversas variáveis do processo de fabricação como: densidades dos poros; tamanho dos poros na matriz de tungstênio; uniformidade dos poros; temperatura de operação do catodo; e função trabalho da superfície emissora.

Na seção 2.2. apresenta-se uma breve descrição dos catodos termiônicos, suas principais aplicações, os diferentes mecanismos de emissão eletrônica, e a forma com que o catodo termiônico fornece elétrons. Na seção 2.3, descrevem-se os principais tipos de catodos termiônicos utilizados na indústria de válvulas de micro-ondas. Na seção 2.4, são descritos os materiais emissores de elétrons utilizados nos catodos termiônicos, e suas reações durante o processo de emissão termiônica. Na seção 2.5, descrevem-se os processos de fabricação do catodo impregnado do tipo M.

2.2. Breve Descrição dos Catodos Termiônicos

Os catodos, na eletrônica em vácuo, podem ser descritos como dispositivos capazes de fornecer elétrons para a formação de um feixe. Eles constituem uma parte fundamental do canhão de elétrons, conjunto indispensável nesta tecnologia.

Os principais mecanismos capazes de proporcionar o fornecimento de elétrons dos catodos: por emissão termiônica ou por emissão por campo. Os catodos que utilizam o mecanismo de emissão termiônica são chamados de Catodos Termiônicos, e os catodos que utilizam o mecanismo de emissão por campo, são chamados de Catodos Frios.

Nos catodos termiônicos, a partir do fornecimento de energia térmica, os elétrons tendem a sair do material dependendo das condições de sua superfície emissora, formando

uma nuvem eletrônica. Então, aplicando-se uma diferença de potencial, entre o catodo e um anodo, os elétrons desta nuvem serão acelerados, devido a um campo elétrico criado. O feixe eletrônico é formado após a colimação dos elétrons acelerados.

Os catodos frios utilizam um alto campo elétrico (da ordem de 54.000 V/cm^2) para extrair elétrons do sólido, não necessitando de aquecimento para a emissão dos elétrons. Porém, somente os catodos termiônicos são utilizados nos dispositivos de micro-ondas de alta potência, possivelmente devido à seus parâmetros termiônicos, discutidos na seção seguinte. [1]-[2]

Uma das aplicações dos catodos termiônicos é na tecnologia de micro-ondas de alta potência. Eles constituem parte das válvulas de micro-ondas, tais como as válvulas de onda progressiva (do inglês: *Traveling-Wave Tube* – TWT) e os amplificadores Klystron. As válvulas de micro-ondas são empregadas, principalmente, em radares, comunicações satelitais e na tecnologia de construção de aceleradores de partículas carregadas. Nestes dispositivos, parte da energia cinética do feixe de elétrons é convertida em radiação eletromagnética, nas frequências de micro-ondas, de maneira eficiente, acima de 60%. O catodo serve como fonte emissora de elétrons no canhão eletrônico e sua densidade de corrente pode variar de miliampères até dezenas de amperes, por unidade de área do catodo, dependendo do seu tipo. Os catodos termiônicos do tipo reservatório possuem capacidade de emissão de corrente de algumas unidades de amperes por centímetro quadrado.

É preciso aquecer o catodo a uma temperatura de aproximadamente 1000°C para este produzir uma densidade de corrente apreciável. Quando o catodo é aquecido à sua temperatura de emissão, o material emissor de elétrons se difunde pelos poros da matriz de tungstênio até a superfície do catodo, de modo que este passe a emitir elétrons. A quantidade de elétrons emitidos pelo catodo depende da função trabalho da superfície emissora do catodo. A função trabalho pode ser descrita como a energia necessária para se extrair elétrons do material. Deseja-se construir um catodo que possua baixa função trabalho, pois a energia térmica necessária para gerar uma determinada corrente de emissão será menor que a de um catodo com uma maior função trabalho [1], [2].

2.3. Evolução dos Catodos Termiônicos

O desenvolvimento dos catodos termiônicos segue uma linha cronológica de evolução de mais de um século de pesquisa e investigação dos diferentes processos, materiais e geometrias. Os primeiros catodos termiônicos desenvolvidos eram constituídos de um filamento de tungstênio, evoluindo até a família dos catodos reservatório. Sendo estes dispositivos, elaborados de forma a atender aos avanços tecnológicos das válvulas de micro-ondas de alta potência. O processo de evolução desta tecnologia teve como finalidade otimizar os parâmetros termiônicos dos catodos, como: densidade de corrente de emissão, tempo de vida, temperatura de operação, resistência ao processo de envenenamento, taxa de evaporação do material emissor e função trabalho [2], [3].

Os primeiros catodos termiônicos desenvolvidos foram os catodos de metais puros, sendo empregados, na época, em válvulas de alta potência para radiodifusão. Esse catodo é constituído de um filamento de metal refratário, por exemplo: o tungstênio, rênio e o háfnio. Ao aquecer o filamento, por meio do fornecimento de corrente elétrica, o catodo passa a emitir elétrons, sendo sua fonte emissora constituída do próprio material do filamento. Porém, estes catodos possuíam alta função trabalho, de forma que a densidade de emissão era muito baixa para serem utilizados em dispositivos de micro-ondas. Devido a crescente demanda tecnológica para a produção de equipamentos mais potentes e sofisticados, foi necessário estudos para supri-las. Com isso, surgiu uma ampla busca de diferentes configurações de catodos termiônicos e materiais emissores de elétrons, de forma que sejam atendidos os diversos parâmetros termiônicos desejados.

O precursor dos modernos catodos termiônicos do tipo reservatório foi o catodo de óxido, criado em 1904, pelo físico alemão Arthur Wehnelt. Este catodo é constituído de uma base metálica de níquel, pulverizada com um filme de carbonatos de bário e estrôncio [3].

Em 1950, os cientistas Lemmens, Jasen e Loosfer, do laboratório de pesquisas Philips na Holanda, criaram o catodo termiônico do tipo L, sendo o primeiro da família de catodos reservatório. Este tipo de catodo é constituído de uma base metálica com uma matriz porosa de tungstênio, e suas cavidades são preenchidas com um material emissor de elétrons. Esta matriz porosa possui geometria semelhante à de um disco, e é encaixada a um corpo cilíndrico de molibdênio. A matriz porosa de tungstênio é brasada a um corpo de molibdênio, utilizando-se uma liga de menor ponto de fusão entre os metais. O material emissor de elétrons é uma composição de carbonatos de bário, estrôncio e cálcio, compondo uma função

trabalho de 2,0 eV. Esta configuração de catodo produz alta densidade de corrente (até 5,0 A.cm⁻²) e um longo tempo de vida (8000 h), em comparação aos catodos anteriores [2], [4].

Levi e Hughes [4] descobriram que os parâmetros de emissão poderiam ser melhorados se a matriz do catodo fosse formada já com poros de tungstênio, e posteriormente impregnada com material emissor. Este tipo de catodo poderia ser facilmente usinado dentro das tolerâncias mecânicas, e ter melhor estabilidade dimensional em comparação às versões anteriores. Este catodo recebeu o nome de catodo impregnado, sendo a primeira versão chamada de catodo impregnado do tipo A, onde o material impregnante era de aluminato de bário e apresentava uma função trabalho em torno de 1,53 eV.

Alguns anos depois, em 1955, Levi criou o catodo tipo B, quando descobriu que ao se adicionar óxido de cálcio ao material impregnante, reduzia-se a taxa de sublimação do bário e melhoravam-se consideravelmente suas propriedades de emissão. Os poros da pastilha porosa de tungstênio são impregnados com uma combinação de óxido de bário, óxido de cálcio e alumina. O bário é liberado quando a mistura emissora de elétrons reage com o tungstênio da pastilha a altas temperaturas, migrando para a superfície da matriz através de seus poros, formando, assim, uma camada emissora. O composto emissor de elétrons utilizado no catodo tipo B consiste de cinco parte de BaO, três partes de CaO e duas partes de Al₂O₃, ou seja, sua proporção molar é 5:3:2. O catodo tipo B ainda é utilizado na indústria de micro-ondas de potência, e possui uma função trabalho em torno de 2,11 eV. Ele é operado com uma temperatura de até 1100°C, promovendo uma densidade de corrente de alguns A/cm². Como resultado, seu tempo de vida está limitado a algumas milhares de horas. Nos catodos impregnados, existem outras estequiometrias utilizadas, como no caso do catodo tipo S, cuja proporção molar é de 4:1:1. Esta versão apresenta maior resistência ao envenenamento e sua função trabalho está em torno de 2,0 eV.

A procura por um catodo que possuísse a capacidade de emissão termiônica comparável com o catodo tipo B, mas com menor temperatura de operação e maior tempo de vida, levou ao desenvolvimento do catodo tipo M. Quando, em 1964, cientistas da Holanda [4] descobriram que recobrir a superfície emissora do catodo tipo B com um filme, de alguns milhares de angstroms, de ósmio, irídio, rutênio ou rênio, ele apresentava uma visível melhora em seus parâmetros termiônicos. Comparando este catodo com o catodo tipo B, o efeito do filme de ósmio reduz a função trabalho em ~ 0,2 eV e sua temperatura ~ 90°C. Caso a temperatura do catodo tipo M seja mantida igual à temperatura de operação do catodo tipo B, é possível um aumento de mais de 300% da densidade de emissão [1], [4].

A FIG. 2 apresenta a configuração típica do catodo reservatório do tipo M.

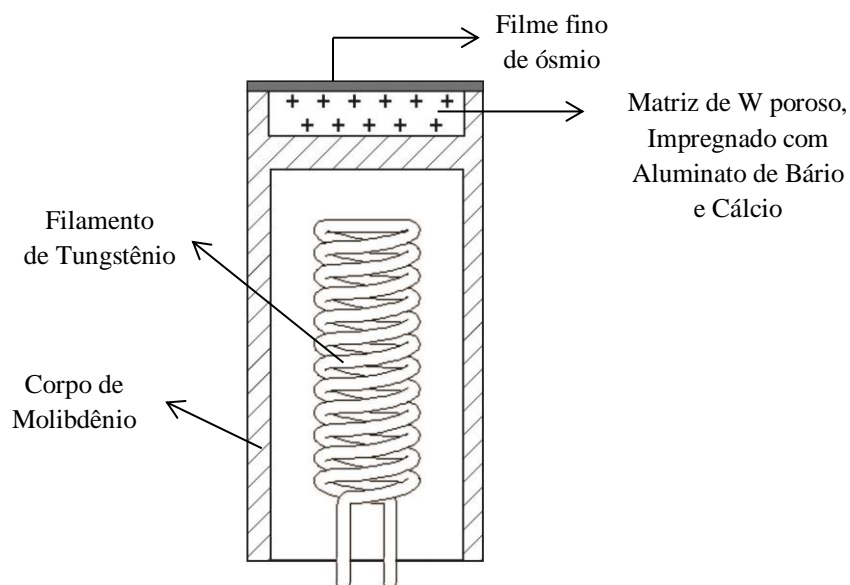


Figura 2 - Configuração típica do catodo reservatório do tipo M.

Então em 1975 na universidade de Cambridge, criou-se os catodos termiônicos de matriz metálica mista, denominado MMM, que são constituídos, basicamente, de uma matriz metálica porosa feita de tungstênio e outro material, podendo ser de irídio ou ósmio. Uma variação deste catodo, criado alguns anos depois, foi o catodo de matriz mista impregnada com um filme fino metálico em sua superfície, é denominado de CMM. A matriz mista deste catodo é uma mistura de tungstênio e ósmio, impregnado com aluminato de bário e cálcio e depositado um filme fino de ósmio sobre a superfície da matriz. Estes catodos possuem uma função trabalho muito baixa, de aproximadamente 1,5 eV. Porém existem dificuldades no processo de fabricação destes catodos, pois a distribuição de tamanho das partículas metálicas deve ser cuidadosamente controlada [1], [4].

A TAB. 1 apresenta um resumo dos principais parâmetros de emissão termiônica para os catodos reservatórios.

TABELA 1 – Parâmetros de emissão termiônica para os catodos reservatórios [1]-[3].

Tipo de catodo	L	B	M
Temperatura de operação (°C)	1250	1100	1020
Função trabalho ϕ (eV)	2,0	2,11	1,86
Densidade de emissão ($A.cm^{-2}$)	5,0	5,0	8,0
Tempo de vida (h)	8.000	15.000	Até 100.000
Taxa de evaporação do bário	Alta	Baixa	Baixa
Resistencia ao envenenamento	Boa	Excelente	Ruim

2.4. Material Emissor de Elétrons e Suas Reações

A composição do material emissor de elétrons é fundamental na tecnologia de catodos termiônicos, pois, quando se considera metais puros, estes apresentam ponto de fusão baixo quando a função trabalho é baixa, e ponto de fusão alto quando a função trabalho é alta. A TAB. 2 apresenta os valores de função trabalho dos materiais em sua forma pura.

TABELA 2 – Função trabalho para vários metais [1].

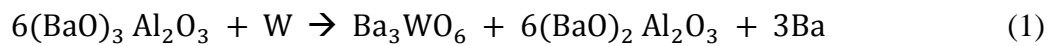
Metal	Função Trabalho (eV)	Temperatura de Fusão (°C)
Alumínio	4,08	660
Bário	2,7	725
Cálcio	2,9	839
Estrôncio	2,6	769
Írídio	5,2	2410
Molibdênio	4,5	2620
Níquel	5,2	1455
Ósmio	5,4	3045
Rênio	5,1	3180
Rutênio	4,8	2334
Tungstênio	4,6	3410

O bário é comumente utilizado como material emissor nos catodos termiônicos, não devido a sua baixa função trabalho, mas sim pela sua capacidade de redução da função trabalho superficial, quando misturado a outros elementos incluindo o oxigênio. Assim, é possível utilizar metais com alto ponto de fusão, embora eles possuam alta função trabalho, pois, quando misturados ao bário e outros elementos, reduz a função trabalho da superfície do catodo. Logo, para produzir um catodo que possua baixa função trabalho, é preciso misturar compostos ao material emissor de elétrons, de forma que a mistura emissiva possua, além de baixa função trabalho, alto ponto de fusão. Pois, para que o catodo passe a emitir elétrons, é preciso aquecê-lo até a temperatura necessária para extraí-los, sem que o material se funda [1].

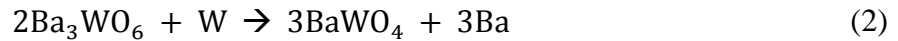
A composição mais comum na tecnologia de válvulas de micro-ondas é o aluminato de bário e cálcio. Este composto é formado pela mistura de BaO e CaO, produzidos por meio da calcinação de seus carbonatos, e Al₂O₃. A proporção molar tipicamente encontrada é 5BaO:3CaO:2Al₂O₃, outras proporções também podem ser utilizadas, como a 4BaO:CaO:Al₂O₃ e 3BaO:CaO:Al₂O₃. O bário, o cálcio e o oxigênio são os elementos

responsáveis pela diminuição da função trabalho e pelo aumento do tempo de vida do catodo. O cálcio em particular, serve para diminuir a taxa de evaporação do bário [5], [6].

A mistura emissora preenche completamente os poros da matriz de tungstênio, e apresenta uma função trabalho de aproximadamente 2,11 eV para o catodo tipo B, e 1,86 eV, para o catodo tipo M. O bário, contido na mistura, ao ser aquecido, migra até a superfície do catodo por difusão, formando uma monocamada de BaO. Esta monocamada é a responsável por fornecer elétrons para a formação do feixe eletrônico. A equação (1) apresenta uma equação química da reação que envolve o bário livre com o tungstênio a matriz porosa.



Na equação (1), o produto de tungstato de bário pode ser ainda mais reduzido, conforme mostra a equação (2).



Apesar da monocamada, formada na superfície, conter apenas átomos de bário e oxigênio, os outros elementos presentes na mistura emissora influenciam em sua formação. Os átomos de cálcio não migram até a superfície do catodo, mas participam de sua reação química, a equação (3) apresenta a reação química envolvendo o bário e o cálcio.



Em todas as reações apresentadas, o bário livre é o produto desejado. Ele é difundido através dos poros de tungstênio, e depositado sobre a superfície do catodo. No entanto, com uma análise mais detalhada, observa-se que a superfície emissora apresenta uma estrutura mais similar ao BaO no tungstênio do que o bário puro no tungstênio [7].

2.5. Processo de Fabricação

Para a construção de um catodo que atenda os parâmetros termiônicos necessários para os dispositivos de micro-ondas de potência, é preciso que suas técnicas de fabricação sejam bem controladas. Além disto, o processo de fabricação utilizado durante a construção de um catodo definirá suas devidas aplicações.

Os catodos termiônicos serão operados em um sistema de vácuo específico, onde a escolha das técnicas de fabricação do catodo é determinada por diversos fatores de operação, tais como: o ambiente em que o catodo será operado; a densidade de corrente de emissão; a

temperatura necessária para gerar uma determinada densidade de emissão; vida-útil do dispositivo; a taxa de evaporação; e a função trabalho do catodo. A capacidade de densidade de emissão do catodo depende de diversas variáveis:

- Densidades dos poros;
- Tamanho dos poros na matriz de tungstênio;
- Uniformidade dos poros;
- Temperatura de operação do catodo; e
- Função trabalho da superfície emissora.

A confiabilidade da corrente do catodo em seu período da vida é uma função da estabilidade entre a taxa de difusão do bário na superfície do catodo e a taxa de evaporação do bário na superfície emissora. O bário é produzido, nos poros da matriz de tungstênio, por meio da reação do material impregnante com o tungstênio. Devido a isto, parâmetros como: a densidade, o tamanho e a uniformidade dos poros, são fundamentais para a obtenção de uma apreciável corrente de emissão do catodo. Além disto, a taxa de difusão do bário até a superfície do catodo pode ser controlada pelas características dos poros da matriz de tungstênio. Quando utiliza-se uma grande quantidade de poros, e com dimensões muito reduzidas, isto pode contribuir para um aumento no tempo de vida do catodo. Todavia, a utilização de alta temperatura de operação pode diminuir o tempo de vida do catodo, pois aumenta a taxa de difusão do bário até sua superfície.

Conforme o bário migra até a superfície do catodo, uma monocamada de BaO é formada para gerar uma nuvem de elétrons, e posteriormente, um feixe eletrônico devido a uma ddp. A medida que os elétrons desta monocamada deixam o catodo e passam a fazer parte do feixe eletrônico, a monocamada é repostada devido a taxa de difusão do material emissor. Conforme os poros da matriz são esgotados, a taxa de difusão do bário diminui e, consequentemente, a monocamada na superfície do catodo torna-se descontínua, ou seja, surgem lacunas nas regiões em que os poros encontram-se esgotados. Com isso, a função trabalho do catodo torna-se mais elevada para sustentar a densidade de emissão requerida, e como resultado o catodo falha [1]-[4].

O processo de fabricação do catodo impregnado tipo M compreende cinco etapas fundamentais:

- 1) Fabricação da matriz de tungstênio;
- 2) Síntese do material emissor de elétrons;
- 3) Impregnação do material emissor de elétrons na matriz de Tungstênio;
- 4) Brasagem da matriz ao corpo de molibdênio; e
- 5) Deposição de ósmio.

2.5.1. Fabricação da matriz de tungstênio

A matriz do catodo impregnado consiste em um disco, feito em metal refratário, com porosidade controlada. O tungstênio é o metal refratário mais comumente utilizado nos catodos, pois possui estabilidade em alta temperatura. A matriz é fabricada a partir de pequenos grãos metálicos, onde são compactados, prensados e sinterizados. Para o controle de sua porosidade, é preciso uma avaliação cuidadosa de suas propriedades físicas e químicas. Além disto, características como: tamanho das partículas, forma das partículas, distribuição das partículas, pureza das partículas, temperatura de sinterização, e pressão para a compactação, são essenciais durante o processo de conformação da pastilha de tungstênio.

Para a fabricação de um catodo que satisfaça os parâmetros termiônicos, é preciso que os poros no tungstênio apresentem características típicas, como mostra a TAB. 3. Além disto, é preciso que o tungstênio apresente alto nível de pureza, além de certas características de processo e, tamanho e forma da partícula, a TAB. 4 apresenta as características inerentes das partículas de tungstênio [3], [4].

TABELA 3 – Característica do pós de tungstênio [4].

Densidade da pastilha	$(15,44 \pm 0,39) \text{ g/cm}^3$ ou $(80\% \pm 2\%$ da densidade teórica do tungstênio)
Diâmetro médio do poro	$3 \text{ }\mu\text{m}$
Variação do diâmetro do poro	$1 - 7 \text{ }\mu\text{m}$
Área média do poro	$(16 \pm 8) \text{ }\mu\text{m}^2$
Densidade dos poros	$8.000 - 36.000$ poros por mm^2

TABELA 4 – Características dos poros da pastilha de tungstênio [4].

Tipo de processo	Tungstênio reduzido em atmosfera de hidrogênio		
Tamanho da partícula	Entre 6,0 µm e 8,0 µm		
Forma da partícula	Angular		
Impurezas Típicas			
Elemento	Máximo de impurezas (ppm)	Elemento	Máximo de impurezas (ppm)
Al	10	Mn	10
C	10	Mo	200
Ca	10	Ni	40
Co	10	O ₂	1000
Cr	30	Pb	10
Cu	10	Si	10
Fe	50	Sn	10
Mg	10	Ti	20

A matriz de tungstênio é processada conforme as especificações mostradas nas TAB. 3 e 4. A pastilha é processada utilizando-se a técnica de metalurgia do pó, que consiste na compressão e sinterização de pós-metálicos para formação de uma peça com formato de um molde. Inicialmente mistura-se o pó de tungstênio com pó de cobre, homogeneizando-os. A quantidade de pó de cobre utilizada definirá o volume de poros na matriz, usualmente, a matriz apresenta cerca de 20% de porosidade. A mistura metálica é prensada, com uma pressão de compactação de (140 a 1.400) 10⁶ N/m², e sinterizada a uma temperatura de cerca de 1.600 °C em atmosfera de hidrogênio. A temperatura e o tempo para a conformação da pastilha devem ser suficientes para que ela assuma a estrutura desejada e, que o cobre presente na estrutura metálica evapore completamente, formando os poros. A FIG. 3 apresenta um fluxograma esquemático do processo de fabricação da matriz porosa de tungstênio [1], [3], [4].

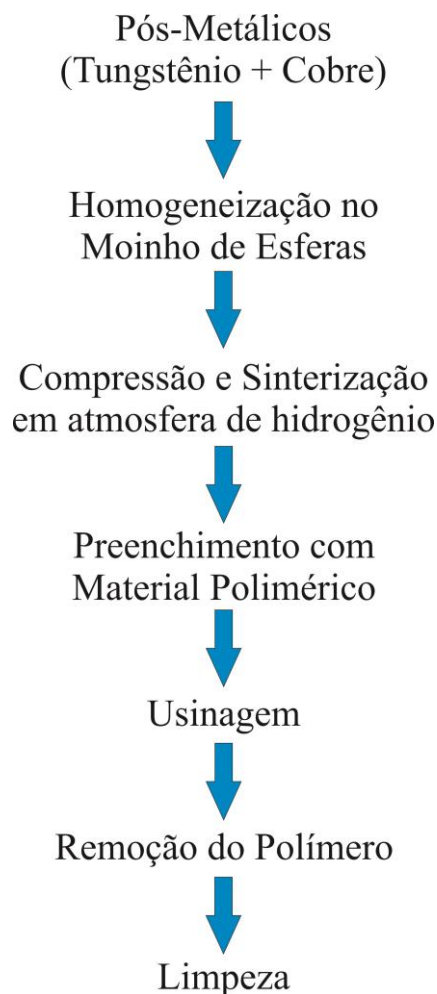


Figura 3 – Fluxograma esquemático do processo de fabricação da matriz porosa de tungstênio.

2.5.2. Síntese do material emissor de elétrons

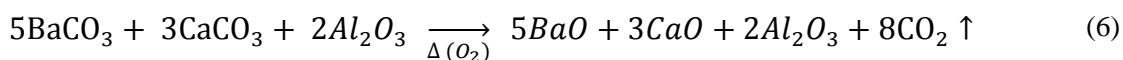
A síntese do material emissor de elétrons é uma etapa fundamental no processo de fabricação dos catodos termiônicos, pois a rota escolhida para o seu processamento pode influenciar nas características de emissão termiônica. Deseja-se realizar a síntese de um material, cuja reação, durante sua vida útil do catodo, forneça bário livre para a formação de uma monocamada na superfície emissora. Portanto, deve-se processar um material que contenha as proporções necessárias de BaO, CaO e Al₂O₃.

Existem três técnicas de síntese de pós que podem ser utilizadas na obtenção do aluminato de bário e cálcio: técnica de reação em estado sólido, técnica de solução e a técnica de fase vapor. Cada técnica fornece uma característica físico-química inerente de sua aplicação. Devido a simplicidade e baixo custo da técnica de reação em estado sólido, esta foi utilizada para a síntese do material emissor de elétrons.

A técnica de reação em estado sólido consiste em misturar e homogeneizar os pós-precursores, submetendo-os a tratamentos térmicos para a obtenção do material emissor desejado. Os pós-precursores utilizados nesta técnica são: BaCO₃, CaCO₃, Al₂O₃. Durante o tratamento térmico dos pós-precursores, ocorre uma reação de calcinação dos carbonatos, formando óxidos. As equações (4) e (5) apresentam a reação química que ocorre durante o processo de decomposição do carbonato de bário e do carbonato de cálcio [10]-[12].

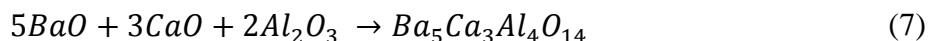


A temperatura utilizada no processo de sintetização não possui energia suficiente para transformar a alumina (Al₂O₃), portanto, ao final do processo não ocorrerá reação química. A equação (6) apresenta a reação química da transformação dos pós-precursores para a obtenção do Aluminato de Bário e Cálcio.



É possível visualizar, na equação (6), que é necessário que todo o dióxido de carbono seja liberado e que ocorra a conversão completa dos carbonatos para óxidos, obtendo-se, assim, o aluminato de bário e cálcio.

A equação (7) apresenta a equação química do aluminato de bário e cálcio, com estequiometria 5:3:2.



2.5.3. Impregnação do material emissor de elétrons na matriz de Tungstênio

Após o processo de síntese do material emissor de elétrons, é preciso impregnar a matriz porosa de tungstênio, de modo que todos os poros sejam completamente preenchidos. Portanto, deve-se preparar o material emissor de elétrons, de modo que, os poros da matriz contenham a maior quantidade possível de Aluminato de Bário e Cálcio. Para isto, mistura-se o material emissor com aditivos que auxiliaram na impregnação da matriz porosa de tungstênio. Os aditivos utilizados são ligantes e solventes, compostos por: nitrocelulose,

acetato de amila, etanol, e acetato. A mistura impregnante é chamada de tinta e é aplicada na superfície da matriz utilizando-se um spray, de modo que forneça um filme homogêneo de tinta.

Após a deposição da mistura impregnante, a matriz é levada para um forno, onde o material impregnante é difundido para dentro dos poros da matriz de tungstênio. A temperatura utilizada neste processo é de aproximadamente 1600°C, em atmosfera de hidrogênio. Durante o processo de impregnação, os solventes e aditivos são evaporados, e o material emissor de elétrons é difundido pelos poros. [3]

A FIG. 4 apresenta uma imagem do forno indutivo de hidrogênio utilizado na impregnação dos catodos termiônicos.



Figura 4 – Forno utilizado para a impregnação do catodo [3].

2.5.4. Brasagem da matriz ao corpo de molibdênio

O processo de brasagem consiste em unir dois materiais metálicos diferentes, por meio de uma liga de adição, denominada de liga de brasagem ou de preenchimento. Que, durante o aquecimento, torna-se líquida, permitindo o molhamento entre as superfícies dos metais, seguido do resfriamento e, conseqüentemente, a união entre os componentes.

Durante o desenvolvimento do catodo termiônico há a necessidade de se unir a matriz de tungstênio porosa com o corpo de molibdênio por meio da técnica de brasagem. A liga de brasagem deve apresentar boa molhabilidade em ambas as superfícies de contato. Além de auxiliar na união dos componentes, a liga deve apresentar propriedades físicas e químicas que permitam que o catodo opere em elevadas temperaturas, sem que ocorram danos estruturais.

A liga Ni-Mo na composição eutética apresenta as propriedades desejadas para uma liga de brasagem. A FIG. 5 apresenta um diagrama de fase do sistema Ni-Mo.

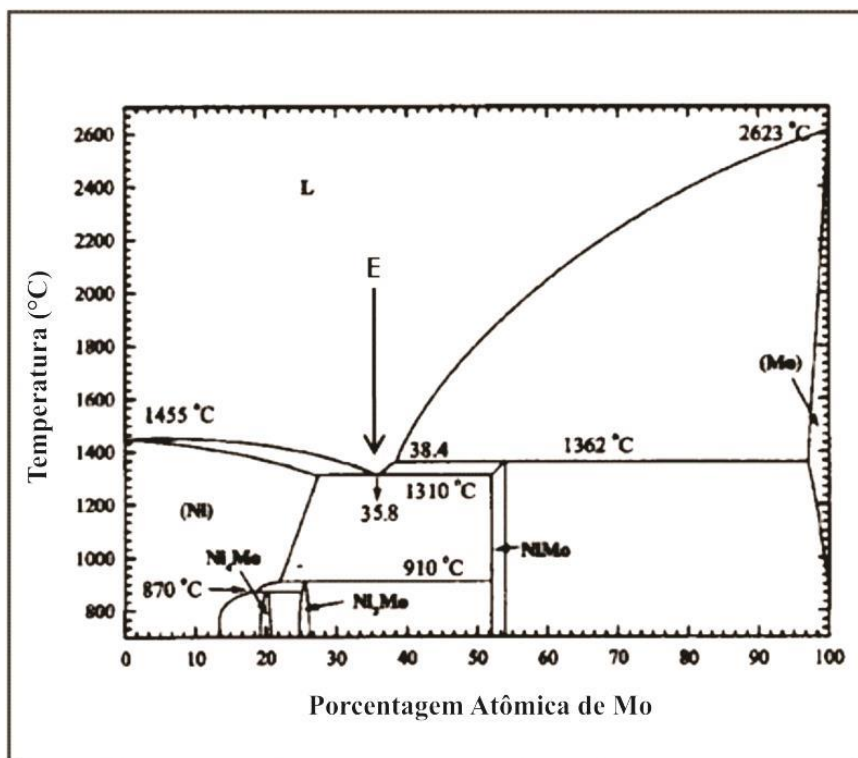


Figura 5 – Diagrama de fase para o sistema Ni-Mo [8].

A liga Ni-Mo na composição eutética apresenta uma fração molar de 38,4% de molibdênio, observada no diagrama de fase mostrado na FIG. 5. A liga é processada utilizando-se um material ligante, que auxiliará na aplicação da liga na superfície dos componentes a serem brasados. Inicialmente, realiza-se a homogeneização dos pós-metálicos da matriz, por meio de um moinho de esferas de aço endurecido. O processo de homogeneização dos pós-metálicos é feito por via úmida, utilizando-se álcool etílico anídrico. Após a homogeneização, os pós são secos na estufa para a evaporação do solvente. Em seguida prepara-se um ligante que auxiliara sua aplicação na liga na superfície dos componentes a serem brasados. O ligante consiste de nitrocelulose e álcool etílico, onde realiza-se processos de homogeneização acrescentando-se os pós-metálicos. Após sua preparação, o material ligante é aplicado entre os componentes a serem brasados e levado a

um forno de indução, onde ocorrerá o molhamento da liga, e a evaporação do material ligante. O forno opera com atmosfera redutora (hidrogênio seco), e seu sistema de aquecimento é indutivo [8], [9].

2.5.5. Deposição de ósmio

Para a fabricação de um catodo termiônico impregnado do tipo M, a última etapa é a deposição de um filme fino de ósmio na superfície emissora. A técnica de deposição utilizada é o *Sputtering*. E a espessura típica do filme depositado é de 2.000 a 5.000 Å.

O Sputtering é um processo de deposição de filmes finos, no qual gera-se um plasma, de forma que seus íons bombardeiem a superfície de um alvo, composto pelo material a ser depositado (neste caso, o ósmio). Ao ser bombardeado, as partículas do alvo são ejetadas e condensadas sobre a superfície do substrato (neste caso, o catodo termiônico), formando um filme fino.

Os átomos do plasma devem ser pesados e inertes, pois se deseja extrair partículas do material do alvo com alta eficiência, e para isto é necessário que a massa do íons incidente seja grande. Além disto, o sputtering deve ser não-reativo, pois não deseja-se reações das partículas do alvo com o gás durante a formação do filme fino. Em geral, o gás utilizado para gerar o plasma é o Argônio [13].

O tipo de Sputtering utilizado para a deposição de ósmio é o *Magnetron Sputtering*, onde o reator utiliza ímãs para criar um campo magnético, de modo a aumentar a eficiência de ionização. A FIG. 6 mostra uma representação esquemática do reator de *Magnetron Sputtering*.

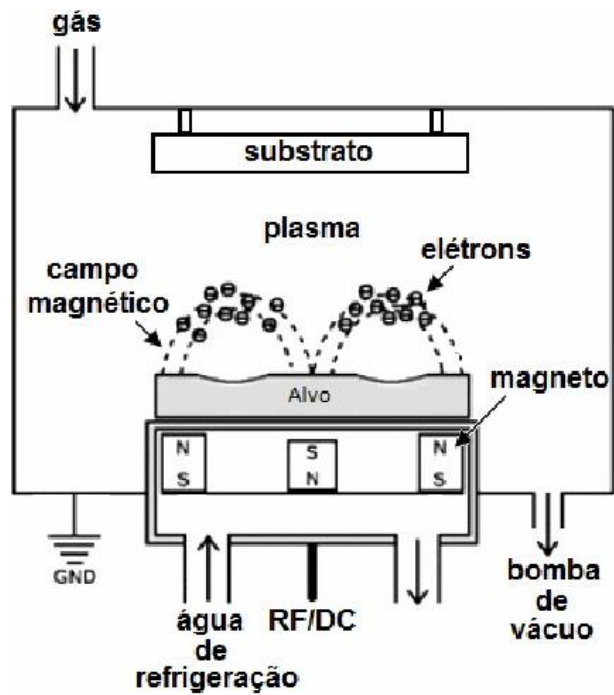


Figura 6 – Representação Esquemática do reator de *Magnetron Sputtering* [13].

O sistema de *Sputtering* utilizada para a deposição de ósmio na superfície do catodo está representada no diagrama esquemático da FIG. 7.

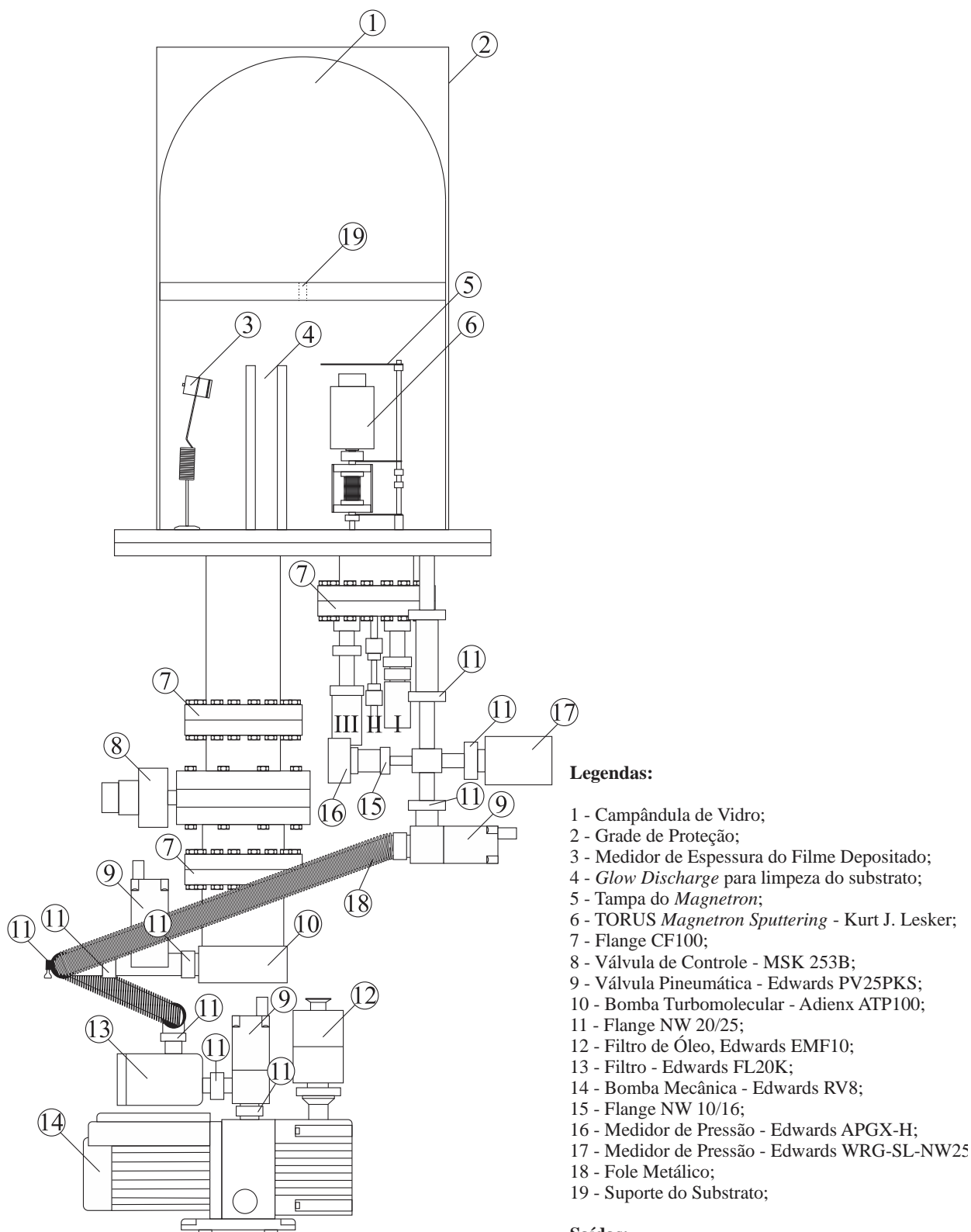


Figura 7 – Diagrama esquemático da máquina de *Sputtering*.

A FIG. 8 apresenta um desenho esquemático do sistema de vácuo utilizado na máquina de *Sputtering*.

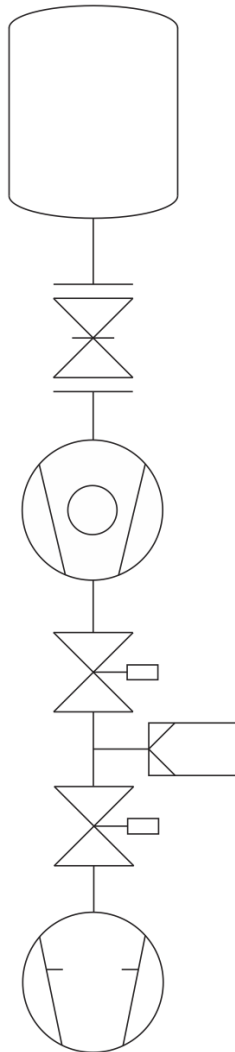


Figura 8 – Desenho esquemático do sistema de vácuo da máquina de *Sputtering*.

A máquina de *Sputtering* contém um processo de limpeza do substrato por meio de *Glow Discharge*. Além de um dispositivo de medição da espessura do filme fino depositado. O sistema de vácuo é composto por duas bombas de vácuo: bomba mecânica e bomba turbomolecular, podendo alcançar pressões de alto-vácuo.

O reator utilizado na deposição do filme de ósmio no catodo termiônico é o *Magnetron Sputtering Sources Overview 2''* da linha TORUS fabricado pela companhia Kurt J. Lesker. A deposição do filme pode ser conduzida utilizando-se RF, DC e fontes de alimentação de corrente contínua pulsada.

Para a deposição do filme fino na superfície emissora, o catodo deve ser posicionado em um porta amostra localizado acima do reator *Magnetron Sputtering*. O porta amostra

possui um sistema de rotação para facilitar o posicionamento do catodo durante o processo de deposição.

2.6. Conclusões do Capítulo

Neste capítulo listaram-se os principais tipos e processos de fabricação dos catodos termiônicos utilizados em pesquisas e em indústrias de micro-ondas de potência. Tendo como principal parâmetro, a densidade de corrente de emissão do catodo. Na primeira parte deste capítulo apresentou-se uma descrição simplificada do catodo, suas principais aplicações e os diferentes mecanismos de emissão de elétrons existentes. Também foi listada uma série de catodos desenvolvidos em centros de pesquisa, descrevendo-se sua evolução cronológica. Realizou-se uma analogia dos principais catodos desenvolvidos com os materiais emissores de elétrons e suas reações químicas envolvidas. Por fim, descreveu-se o processo de fabricação do catodo tipo M.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução do Capítulo

Neste capítulo, descrevem-se as etapas necessárias para a compreensão da técnica de síntese do aluminato de bário e cálcio, com proporção estequiométrica de 5:3:2. Caso haja variações na composição estequiométrica do material emissor de elétrons, poderá ocasionar em alterações nas características termiônicas do catodo, influenciando sua emissão termiônica. Desta forma, a etapa de síntese do material impregnante é fundamental para a obtenção do catodo termiônico do tipo impregnado.

Este capítulo também trata-se da metodologia utilizada no processo de caracterização termiônica dos catodos impregnados. Para isto utiliza-se o conceito da distribuição da função trabalho prática (PWFD) desenvolvida por Miram. As distribuições PWFD possuem como finalidade avaliar e qualificar o desempenho do catodo termiônico por meio das medidas de sua emissão de elétrons, em uma determinada faixa de operação. Para a construção de tais curvas, deve-se realizar a intersecção de duas curvas: as curvas de Miram (curvas de desempenho) e as curvas teóricas de Richardson-Dushman.

Na seção 3.2, são apresentados os materiais precursores utilizados para a obtenção do aluminato de bário e cálcio. A seção 3.3 trata das etapas realizadas para a obtenção do material emissor de elétrons. Na seção 3.4, são apresentados detalhes técnicos do forno elétrico tubular utilizado na etapa de síntese do aluminato de bário e cálcio. Na seção 3.5, apresenta-se o procedimento de caracterização termiônica segundo o método de Miram. E por fim, na seção 3.6 apresenta-se as conclusões deste capítulo.

3.2. Materiais Precursores

Os materiais precursores empregados na preparação do material impregnante, aluminato de bário e cálcio, com proporção molar 5:3:2, utilizados neste trabalho estão apresentados conforme a técnica de reação em estado sólido:

- Carbonato de Bário, BaCO_3 , (grau de pureza: 99,95%), fabricado pela Alfa Easar;
- Carbonato de Cálcio, CaCO_3 (grau de pureza: 99,95%), fabricado pela Alfa Easar;
- Óxido de Alumínio, Al_2O_3 (grau de pureza: 99,95%), fabricado pela Alfa Easar;
- Álcool Etilico Anídrico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, PA - Marca CAAL;

O solvente auxiliará na homogeneização dos pós-precursores (BaCO_3 , CaCO_3 e Al_2O_3).

3.3. Síntese do Material Emissor de Elétrons

A preparação do material emissor de elétrons é realizada segundo a técnica de reação em estado sólido, que consiste em misturar os pós-precursores com suas quantidades pré-estabelecidas, até que os pós estejam completamente homogeneizados. Então, submete-os a um tratamento térmico para a obtenção do material desejado.

Os pós-precursores, passam por diversas etapas até a obtenção do produto final: Aluminato de Bário e Cálcio, na proporção molar de 5:3:2. Dentre estas etapas, pode-se citar: secagem dos pós-precursores, pesagem das massas, homogeneização do precipitado, evaporação do solvente, calcinação e moagem.

3.3.1. Secagem dos reagentes precursores

Cada reagente dos pós-precursores (BaCO_3 , CaCO_3 , e Al_2O_3) deve ser previamente seco em estufa (Marca Quimis/DeLeo), com temperatura de aproximadamente 100°C , durante 24 h, para que a umidade presente seja totalmente removida. De forma que, ao pesá-los, obtenha-se a massa desejada do material emissor.

3.3.2. Pesagem dos pós-precursores

Após a secagem dos pós-precursores, deve-se pesar a quantidade necessária utilizando-se uma balança analítica (Modelo: AG200. Marca: GEHAKA). A massa de cada reagente precursor dependerá do peso final desejado e da proporção estequiométrica. Além disto, deve-se levar em consideração as perdas de massa envolvendo o processo de calcinação dos pós-precursores, pois, durante o processo de síntese, ocorrerá liberação de gás carbônico, CO_2 , causando uma diminuição da massa final de aluminato de bário e cálcio. O Apêndice A apresenta um memorial de cálculo envolvendo os equacionamentos necessários para o cálculo da massa dos reagentes precursores.

3.3.3. Homogeneização dos pós-precursores

Após a obtenção da massa inicial dos pós-precursores, deve-se homogeneizá-los, de forma que ocorra uma desaglomeração das partículas. Para isto utiliza-se um moinho e um pote de moagem com esferas de alumina. O pote de moagem deve apresentar estanqueidade, pois, não se deseja que seu conteúdo vaze, uma vez que, poderá ocorrer alteração de sua proporção estequiométrica. Além disto, o pote de moagem deve ser todo produzido em alumina, para que não haja contaminação de outros elementos no composto.

Os pós-precursores são misturados no pote de moagem com o auxílio de esferas de alumina, cuja massa deve apresentar uma razão de 1:10 da massa inicial dos precursores com relação ao peso das esferas. As esferas de alumina devem pesar juntas cerca de 260g. A FIG. 9 apresenta uma imagem do pote de moagem (à direita) e de um béquer contendo a quantidade utilizada de esferas de alumina (à esquerda).



Figura 9 – Pote de Moagem (à direita) e quantidade de esferas de alumina utilizada (à esquerda).

Os pós são misturados em um solvente orgânico, álcool etílico anídrico (etanol), formando um precipitado, que auxiliará na homogeneização durante o processo no moinho. A quantidade de etanol deve ser suficiente para cobrir todo o material presente no pote, cerca de 70 ml. Fecha-se o pote de moagem, de forma que não ocorra vazamento. Coloca-se o pote de moagem em um moinho, ajustando-se sua rotação para 115 rpm, durante 24 h. A FIG. 10 apresenta uma imagem o equipamento (Moinho) utilizado para a homogeneização.



Figura 10 – Pote de moagem no moinho.

3.3.4. Evaporação do solvente

Ao homogeneizar os pós-precursores, evapora-se o solvente presente no precipitado, de forma que a mistura contenha somente os reagentes desejados. Para isto, é preciso verter o precipitado em uma navícula de alumina. A FIG. 11 apresenta uma imagem da navícula de alumina.



Figura 11 – Navícula de alumina.

Utiliza-se uma navícula de alumina, pois, além de minimizar possíveis contaminações, não ocorrerão reações químicas durante o processo de calcinação dos reagentes com o material da navícula, devido a seu alto ponto de fusão.

Em seguida, evapora-se o solvente do precipitado em uma estufa, a temperatura de aproximadamente 100°C, durante 30 min. Deve-se tomar o devido cuidado para que o solvente não borbulhe, pois podem ocorrer perdas por agitação durante o processo de evaporação do solvente.

3.3.5. Calcinação

A calcinação é um processo térmico onde, após o fornecimento de altas temperaturas, cerca de 1.000 °C, os carbonatos presentes nos reagentes precursores são liberados na forma de gás carbônico, formando assim, aluminato de bário e cálcio. Para sua formação, com proporção estequiométrica 5:3:2, os reagentes (óxido de alumínio e carbonatos de metais alcalinos terrosos) são mantidos no forno elétrico tubular, durante 5 h, a uma temperatura de 1015°C e em atmosfera oxidante (O₂). É apresentada, na seção 3.4., uma descrição mais detalhada do funcionamento do forno elétrico tubular, utilizado na obtenção do material emissor de elétrons.

Para a formação do material emissor de elétrons, deve-se obter 5 moles de Óxido de Bário: 3 moles de Óxido de Cálcio: 2 moles de Óxido de Alumínio. No entanto, as reações dos respectivos óxidos, bário e cálcio, possuem certa instabilidade, pois reagem fortemente com a umidade, decompondo-se em hidróxidos. Então o material emissor de elétrons é obtido por meio da calcinação dos carbonatos de bário e cálcio e do óxido de alumínio.

3.3.6. Moagem

Após o processo de calcinação, o aluminato de bário e cálcio apresentará elevada granulometria. Para sua diminuição é preciso moê-los, manualmente, em um almofariz até que os pós apresentem a textura desejada, como mostra a FIG. 12.



Figura 12 – Textura obtida dos pós após a moagem em almofariz.

Deve-se diminuir sua granulometria, pois, durante o processo de impregnação, o material emissor de elétrons deve ser difundido na matriz porosa de tungstênio. E, caso os grãos possuam maior tamanho que os poros, não ocorrerá a impregnação. Além disto, durante a análise destes pós pelo difratograma, estes devem apresentar baixa granulometria, pois, ao

compacta-los, sua superfície deve ser plana, para que não ocorra deslocamento de ângulo durante a medição.

A FIG. 13 apresenta um fluxograma do processo de preparação e caracterização do aluminato de bário e cálcio.

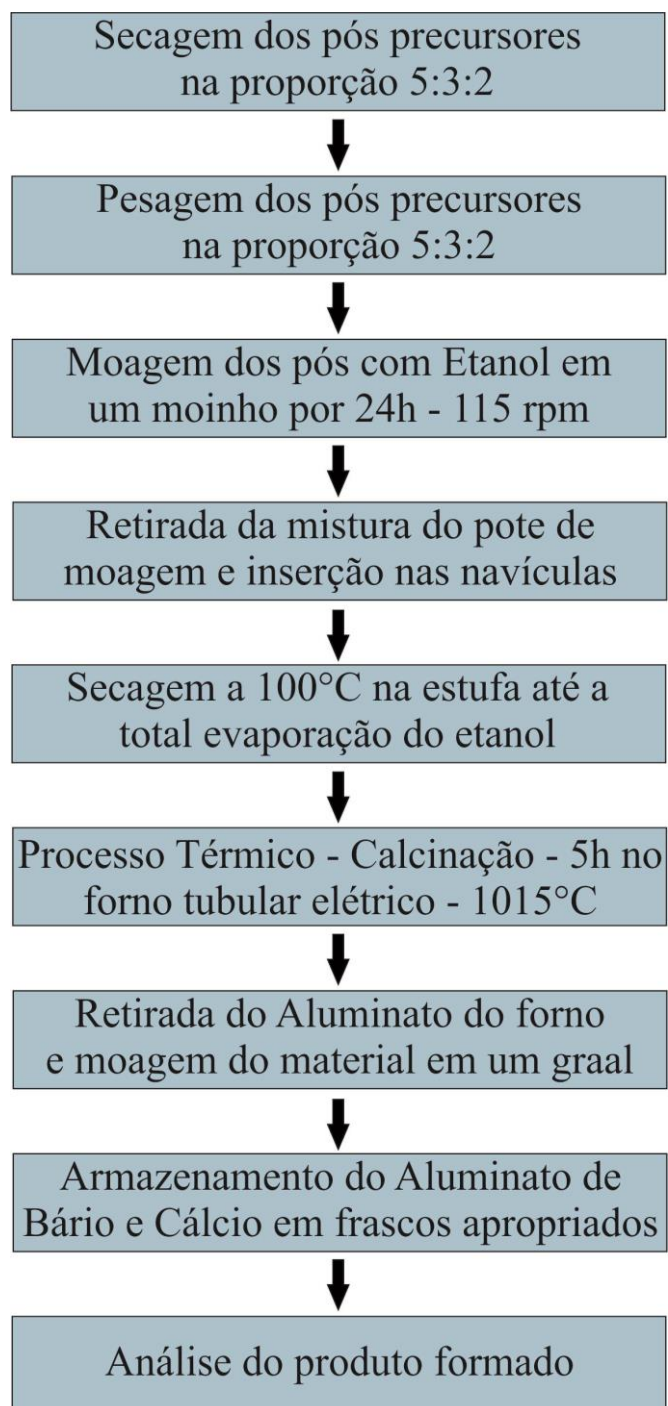


Figura 13 – Fluxograma do processo de preparação do aluminato de bário e cálcio.

3.4. Forno Elétrico Tubular

O forno elétrico tubular foi desenvolvido no CTMSP a fim de se produzir aluminato de bário e cálcio, com menores níveis de contaminação, e a produção de maiores quantidades de material por processo. A câmara de processo é constituída por um tubo de alumina de 1 m de comprimento, diâmetro externo de 60 mm e diâmetro interno de 50 mm. A câmara de processo é envolvida por uma jaqueta térmica. Há duas estruturas cúbicas nas extremidades do tubo, que possuem a finalidade de permitir o acesso ao interior do tubo. A estrutura cúbica localizada no lado esquerdo do forno, como mostra a FIG. 14, permite o acesso ao interior do forno, onde ocorrerá a inserção e retirada da navícula para a realização do processo de calcinação do material emissor de elétrons. Já a estrutura cúbica localizada no lado direito do forno tem a finalidade de sustentar um termopar para medição da temperatura de processo, além de realizar as devidas conexões com o sistema de vácuo e injeção de gás, no caso o oxigênio. Ambas as estruturas cúbicas possuem flanges em sua face superior, de forma a permitir a instalação de medidores de vácuo e válvula de ventilação [14].

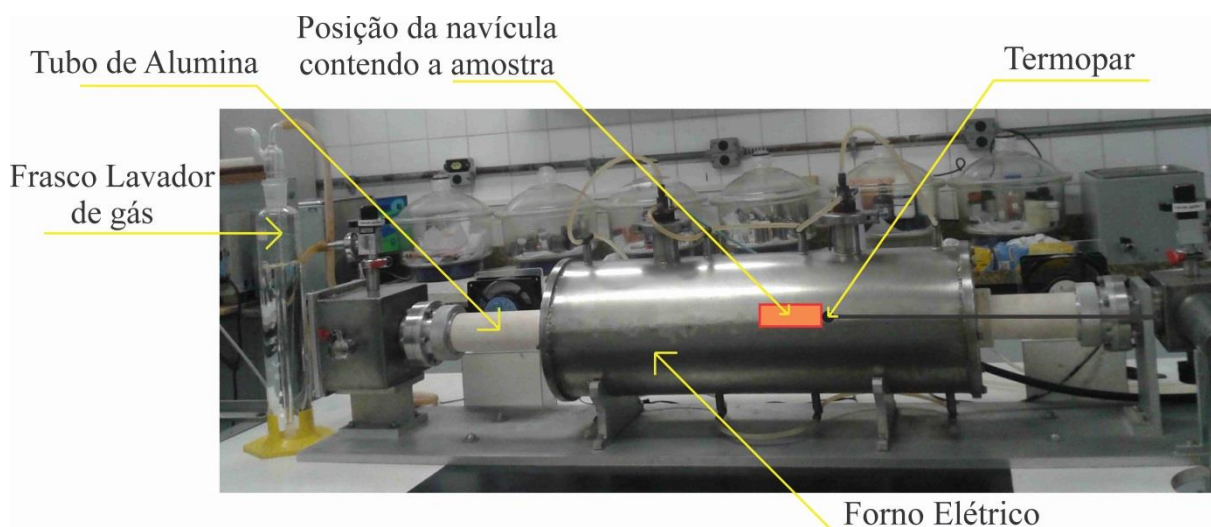


Figura 14 – Forno Tubular elétrico utilizado na pirólise do aluminato de bário e cálcio.

Antes do processo de calcinação, é preciso que grande parte da umidade tenha sido removida da câmara de processo. Para isto, é necessária a utilização de um sistema de vácuo. Utilizou-se uma bomba mecânica de palhetas de duplo estágio modelo Boc Edwards E2M5 para o bombeamento no regime de pré-vácuo.

Na face superior das estruturas cúbicas são utilizadas duas válvulas agulha. A válvula da estrutura cúbica da esquerda tem a finalidade de estabelecer uma isolamento da câmara de processo com o ar atmosférico. E a estrutura cúbica da direita, com a finalidade de estabelecer

uma isolamento da câmara de processo com o sistema de vácuo e de injeção de gás. O sistema de vácuo ainda dispõe de válvula *roughing*, *speedvalve*, e medidor de pressão.

O aquecimento da câmara é resistivo, e constituído por filamentos capazes de transformar energia elétrica em térmica, por meio de uma fonte de potência. Para o monitoramento da temperatura utiliza-se um termopar com bainha de alumina, suspensa por meio da estrutura cúbica direita. O sistema de resfriamento é composto por ventoinhas e circulação de água por meio de dutos [14].

Para o processo de síntese do material emissor de elétrons, quando a pressão no interior da câmara de processo atinge o regime de pré-vácuo, cerca de $5,0 \cdot 10^{-2}$ Torr, isola-se o sistema de vácuo com a câmara de processo, e injeta-se gás oxigênio. À medida que a pressão no interior da câmara atinge aproximadamente 760 Torr (pressão atmosférica), conecta-se um frasco lavador de gás, a fim de que a pressão seja mantida a 1 atm, e para ocorrer liberação dos gases produzidos pela etapa de calcinação (CO_2).

3.5. Curvas PWFD (curvas de distribuição da função trabalho prática)

As distribuições PWFD possuem como finalidade avaliar e qualificar o desempenho do catodo termiônico por meio das medidas de sua emissão de elétrons, em uma determinada faixa de operação. Para a construção de tais curvas, deve-se realizar a intersecção de duas curvas: as curvas de Miram (curvas de desempenho) e as curvas teóricas de Richardson-Dushman. As curvas PWFD (*'practical work function distribution'*) descrevem o perfil termiônico de cada tipo de catodo termiônico, possibilitando uma comparação de diversos tipos de catodos [3].

3.5.1. Construção das curvas de desempenho de Miram

Para a obtenção das curvas de desempenho de Miram, inicialmente deve-se avaliar o comportamento da corrente em função do potencial de aceleração do catodo, para diferentes valores de temperatura, até que se possa ter certeza que o fluxo de elétrons não esteja limitado pela temperatura, e sim pela carga espacial.

Miram realizou experimentos caracterizando a curva de emissão termiônica para um catodo do tipo MMM. As condições do experimento impostas por Miram foram: uma faixa de temperatura de 820 a 1100 °C, tensão de aceleração de 0 a 5500 V. A partir de tais condições, verificou-se uma variação de corrente de 0 a 800 mA. A FIG. 15 apresenta a curva de corrente

do catodo *versus* tensão de aceleração (V x I), tendo como parâmetro a temperatura do catodo [1], [3], [15].

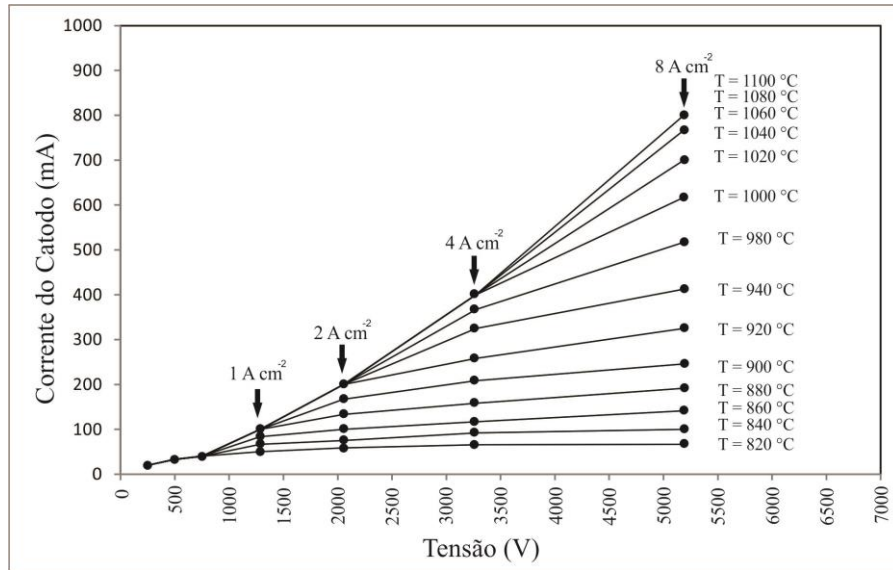


Figura 15 – Curva de emissão termiônica do catodo reservatório do tipo MMM. [3]

Analisando-se a FIG. 15, verifica-se que, para uma densidade de corrente de 8 A.cm^{-2} , a partir 1060°C , a corrente está limitada pela carga espacial.

Quando o fluxo de elétrons é limitado pela carga espacial, observa-se que, por mais que aumente o valor de temperatura, a corrente no catodo não sofrerá alteração. Uma forma de comprovar tal fenômeno, teoricamente, é por meio do cálculo da perveância do canhão de elétrons, onde este obedece a seguinte equação:

$$Perv = \frac{I}{V^{3/2}} \quad (8)$$

A perveância é uma grandeza que quantifica a característica de cada canhão de elétrons, para uma dada geometria. De modo que, a relação descrita pela equação (8), apenas é válida quando o fluxo de elétrons esta limitado pela carga espacial.

Ao aplicar uma determinada tensão de aceleração, V_0 , com o aumento da temperatura, observa-se um comportamento crescente da corrente do catodo, até este atingir um patamar, onde, mesmo aumentando-se a temperatura, a corrente no catodo permanecerá constante. Para a construção do gráfico, seleciona-se um determinado valor de I_0 , na temperatura em que o fluxo de elétrons é limitado pela carga espacial. Mede-se então o valor da tensão de aceleração, V_0 . A partir destes valores, pode-se determinar a perveância do canhão de elétrons. A FIG. 16 apresenta a curva de emissão termiônica contendo os parâmetros necessários para o cálculo da perveância [1], [3].

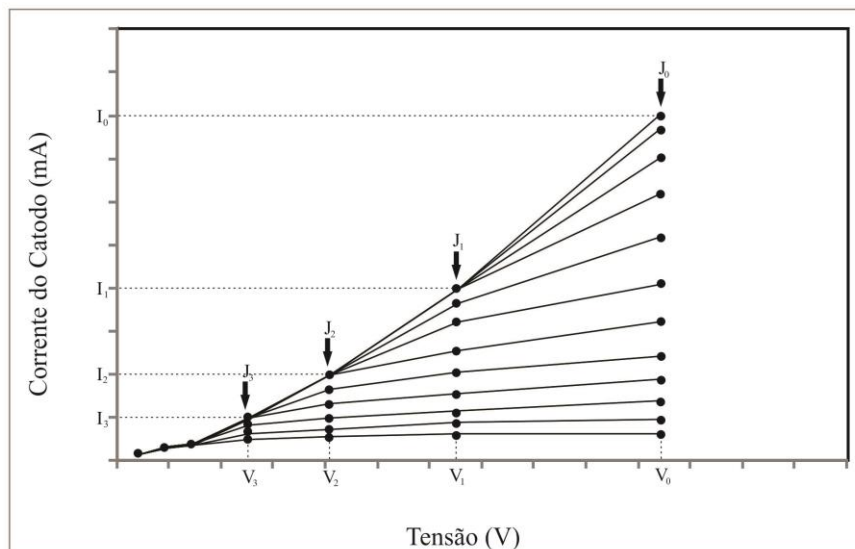


Figura 16 – Curva de emissão termiônica contendo os parâmetros necessários para os cálculos da perveância. [3]

Sabendo-se que a tensão de aceleração é de 5186 V, para a corrente limitada pela carga espacial, I_{FSCL} , de 800 mA, é possível calcular a perveância do canhão de elétrons, cujo valor é aproximadamente 2,15 μPerv .

Selecionando-se múltiplos de 0,5 para I_{FSCL} , e utilizando-se o valor da perveância encontrada, é possível calcular o valor da tensão de aceleração para cada I_{FSCL} . A TAB. 5 apresenta os respectivos valores de I_{FSCL} , tensão de aceleração e perveância.

TABELA 5 – Dados experimentais de Miram para o catodo do tipo MMM.

Corrente (mA)	Densidade de Corrente (Acm^{-2})	Tensão (V)	Perveância (μPerv)
100	1,0	1288	2,16
200	2,0	2055	2,15
400	4,0	3275	2,13
800	8,0	5186	2,14

A partir dos dados encontrados, é possível obter as curvas de desempenho de Miram para cada tensão aplicada. Gerando-se um gráfico de corrente normalizada *versus* temperatura, onde o parâmetro utilizado para a normalização da corrente é a própria corrente limitada pela carga espacial, I_{FSCL} . As TAB. 6, 7, 8 e 9 apresentam os valores de corrente, obtidos por meio da FIG. 16, e suas respectivas correntes normalizadas.

TABELA 6 – Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 100$ mA.

T (°C)	I (mA)	Corrente Normalizada
		$I = \frac{I}{I_{FSCL}} \cdot 100$
1100	100	100
1080	100	100
1060	100	100
1040	100	100
1020	100	100
1000	100	100
980	100	100
940	100	100
920	100	100
900	100	100
880	100	100
860	83,3	83,3
840	66,6	66,6
820	50,0	50,0

TABELA 7 – Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 200$ mA.

T (°C)	I (mA)	Corrente Normalizada
		$I = \frac{I}{I_{FSCL}} \cdot 100$
1100	200	100
1080	200	100
1060	200	100
1040	200	100
1020	200	100
1000	200	100
980	200	100
940	200	100
920	200	100
900	167	83,5
880	133,4	66,7
860	100	50,0
840	75,0	37,5
820	58,4	29,2

TABELA 8 – Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 400$ mA.

T (°C)	I (mA)	Corrente Normalizada
		$I = \frac{I}{I_{FSCL}} \cdot 100$
1100	400	100
1080	400	100
1060	400	100
1040	400	100
1020	400	100
1000	400	100
980	367	91,8
940	325	81,3
920	258,3	64,6
900	208,3	52,1
880	158,3	39,6
860	116,6	29,2
840	91,8	22,9
820	65,5	16,4

TABELA 9 – Corrente normalizada para $I_{FSCL} = 800$ mA

T (°C)	I (mA)	Corrente Normalizada
		$I = \frac{I}{I_{FSCL}} \cdot 100$
1100	800	100
1080	800	100
1060	800	100
1040	767	95,9
1020	700	87,5
1000	617	77,3
980	517	64,6
940	412,5	51,6
920	325	40,6
900	245,8	30,7
880	191,6	24
860	141,6	17,7
840	100	12,5
820	66,6	8,3

A FIG. 17 apresenta as curvas de desempenho para o experimento de Miram, utilizando-se um catodo reservatório do tipo MMM. Para o ajuste das curvas, empregou-se o método dos mínimos quadrados.

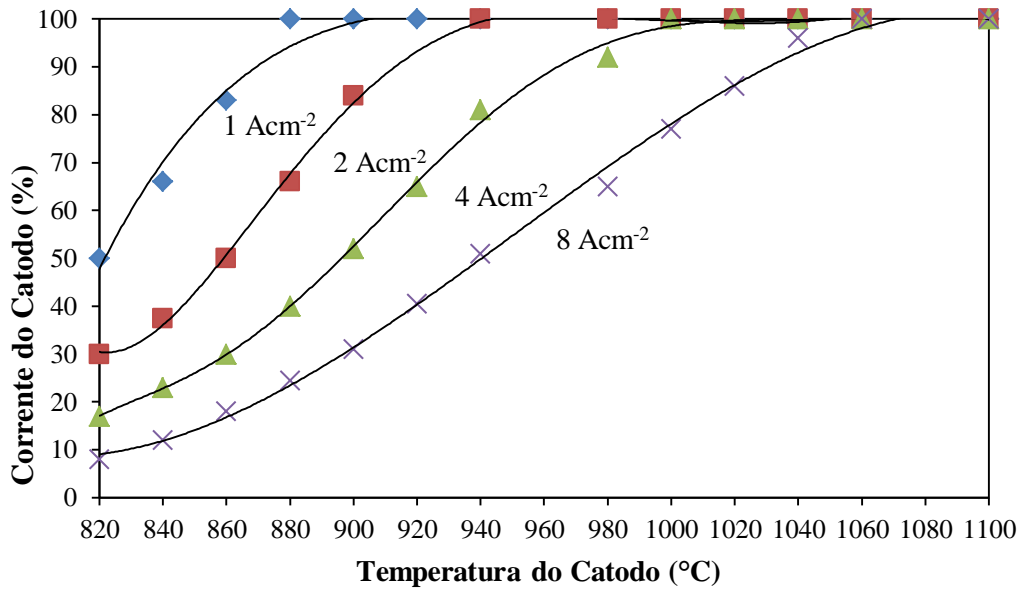


Figura 17 – Curvas de desempenho de Miram para o catodo reservatório do tipo MMM. [3]

3.5.2. Curvas teóricas de Richardson-Dushman

Nesta etapa, traça-se uma família de curvas teóricas de corrente normalizada *versus* a temperatura do catodo, onde o parâmetro utilizado para a normalização é a própria corrente limitada pela carga espacial. A corrente de emissão encontra-se limitada pela temperatura para cada curva de desempenho. Empregando-se a equação de Richardson-Dushman (9), utilizou-se uma faixa de valores de função trabalho para descrever a família de curvas de densidade de corrente de emissão *versus* a temperatura.

$$J(T) = 120 \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_E}{k_B T}\right) \quad [\text{A/cm}^2] \quad (9)$$

Obtiveram-se, então, quatro gráficos PWFD para cada valor de densidade de corrente limitado pela carga espacial. Sendo estes, respectivamente: 8 Acm⁻², 4 Acm⁻², 2 Acm⁻², 1 Acm⁻². O intervalo de temperatura utilizado será o mesmo que as curvas de desempenho de Miram (820 a 1100 °C) [1], [3], [15].

3.5.2.1. Construção das curvas PWFD para $J_{\text{FSCL}} = 8 \text{ Acm}^{-2}$

Para traçar uma família de curvas teóricas, inicialmente deve-se delimitar o intervalo dos valores da função trabalho do catodo termiônico empregando-se a equação de Richardson-Dushman. Utilizando-se o maior valor de temperatura (1100 °C), e a densidade de corrente limitada pela carga espacial (8 Acm⁻²), é possível determinar o valor máximo da função trabalho (2,03 eV). Já o menor valor da função trabalho é determinado utilizando-se a menor

temperatura (820 °C), e o menor valor de densidade de corrente, que corresponde a 10% do valor total ($0,8 \text{ Acm}^{-2}$), resultando em uma função trabalho mínima de 1,79 eV. Para cada função trabalho, traça-se uma curva de corrente de emissão normaliza *versus* temperatura, sendo que a função trabalho variará desde seu valor mínimo até seu valor máximo (1,79 a 2,03 eV), com um incremento de 0,1 eV. Os valores de densidade de corrente obtidos por meio da equação (2), utilizando-se a função trabalho máxima, mínima e de ~50% de $f(\phi)$, encontram-se na TAB. 10.

TABELA 10 – Valores de densidades de correntes e correntes normalizadas obtidas por meio da equação de Richardson-Dushman.

T (°C)	T (K)	$\phi_{\max} = 2,03 \text{ eV}$		$\phi(\sim 50\%) = 1,84 \text{ eV}$		$\phi_{\min} = 1,79 \text{ eV}$	
		J (Acm^{-2})	I (%)	J (Acm^{-2})	I (%)	J (Acm^{-2})	I (%)
1100	1373,15	8,00	100,0	39,77	497,1	60,7	758,6
1080	1353,15	6,01	75,2	30,68	383,6	47,1	589,0
1060	1333,15	4,50	56,2	23,50	293,8	36,3	454,1
1040	1313,15	3,33	41,6	17,86	223,4	27,8	347,5
1020	1293,15	2,45	30,6	13,47	168,4	21,1	263,8
1000	1273,15	1,78	22,3	10,07	125,9	15,8	198,6
986,85	1260,00	1,44	16,1	8,00	100,0	11,8	148,3
956,24	1229,39	1,29	10,8	7,21	90,1	8,0	100,0
940	1213,15	0,86	8,1	5,17	64,6	6,4	80,4
920	1193,15	0,65	5,7	3,99	49,8	4,6	58,4
900	1173,15	0,45	3,9	2,87	35,9	3,3	41,9
880	1153,15	0,31	2,7	2,04	25,5	2,3	29,8
860	1133,15	0,21	1,8	1,44	18,0	1,6	20,9
840	1113,15	0,14	1,2	1,00	12,5	1,1	14,5
820	1093,15	0,06	0,8	0,69	8,6	0,7	9,9

A curva PWFD é obtida por meio da intersecção dos pontos da curva de Miram e de Richardson-Dushman, formando um gráfico, cujo eixo das coordenadas é $f(\phi)$. A FIG. 18 apresenta a união das curvas teóricas de Richardson-Dushman e da curva de desempenho de Miram, e no canto direito inferior, a curva PWFD, para 8 Acm^{-2} .

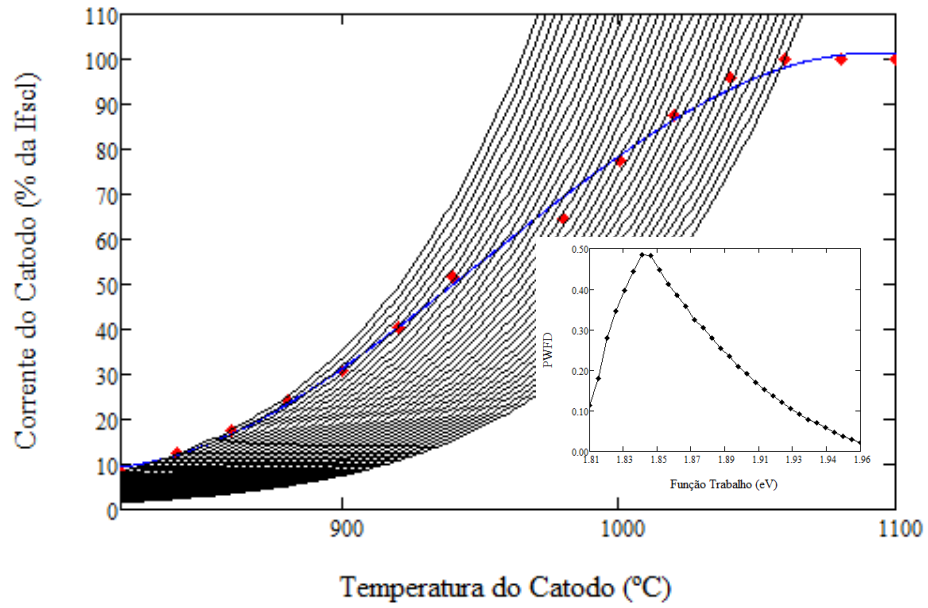


Figura 18 – Gráfico PWFD para $J_{FSCl} = 8 \text{ Acm}^{-2}$.

Observando-se a FIG. 18, pode-se verificar que a função trabalho efetiva do catodo tipo MMM, que corresponde a 50% de $f(\phi)$, é de 1,84 eV.

3.5.2.2. Construção das curvas PWFD para os demais valores de J_{FSCl}

O processo de obtenção da curva PWFD para os demais valores de densidade de corrente limitada pela carga espacial é semelhante ao processo utilizado na seção anterior. As FIG. 19, 20 e 21 apresentam as curvas PWFD para J_{FSCl} igual a 4, 2 e 1 Acm^{-2} , respectivamente.

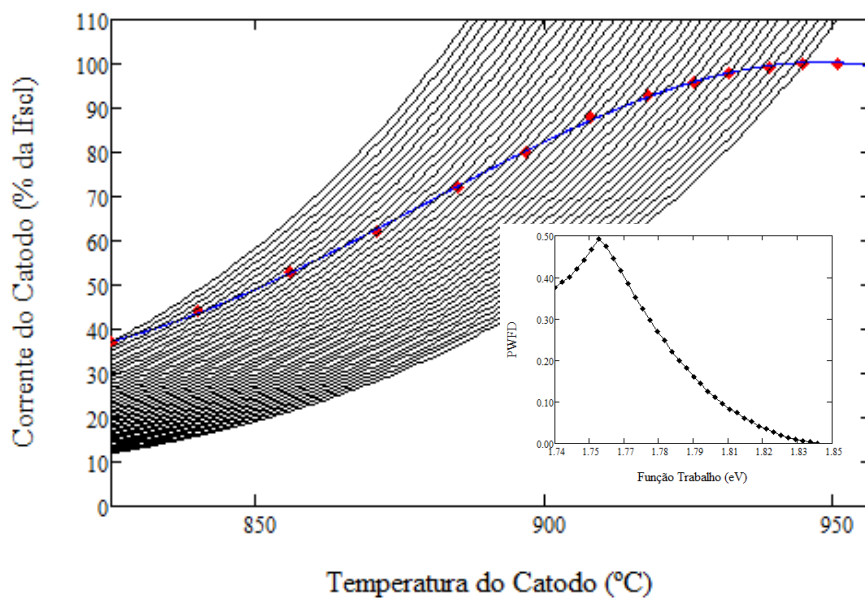


Figura 19 – Gráfico PWFD para $J_{FSCl} = 4 \text{ Acm}^{-2}$.

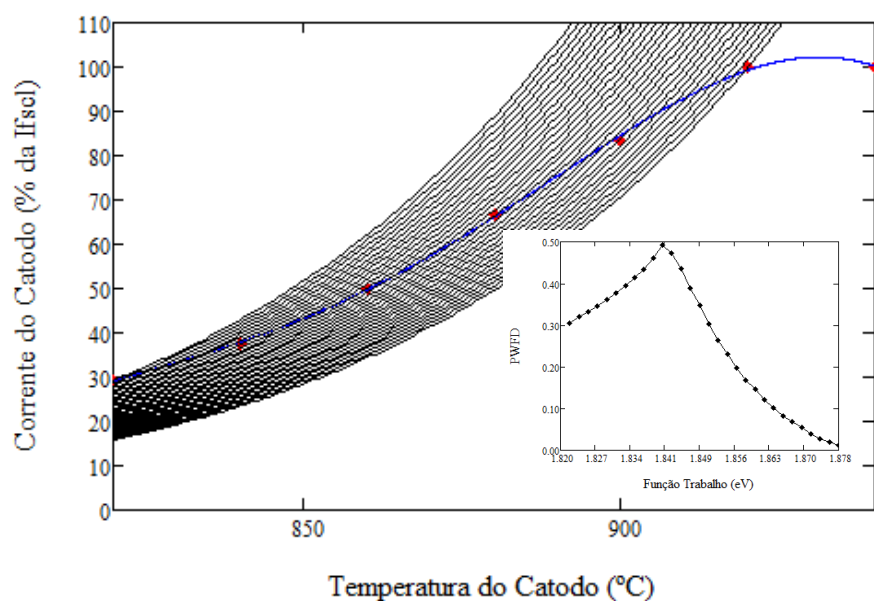


Figura 20 – Gráfico PWFD para $J_{FSCl} = 2 \text{ Acm}^{-2}$.

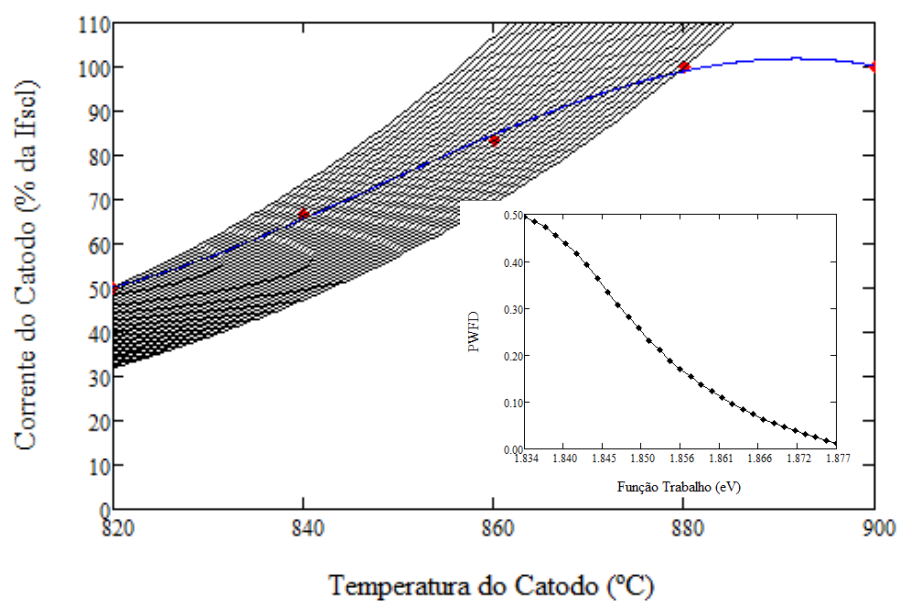


Figura 21 – Gráfico PWFD para $J_{FSCl} = 1 \text{ Acm}^{-2}$.

A TAB. 11 apresenta os valores da função trabalho efetiva do catodo para diferentes densidades de corrente limitada pela carga espacial.

TABELA 11 – Função trabalho efetiva do catodo para diferentes valores de J_{FSCl}

	$J_{FSCl} = 1 \text{ Acm}^{-2}$	$J_{FSCl} = 2 \text{ Acm}^{-2}$	$J_{FSCl} = 4 \text{ Acm}^{-2}$	$J_{FSCl} = 8 \text{ Acm}^{-2}$
Função Trabalho (eV)	1,83 – 1,84	1,84	1,83 – 1,84	1,84

Observando-se a TAB. 11, pode-se verificar que a função trabalho do catodo, para um mesmo canhão de elétrons, permanece constante em aproximadamente 1,84 eV, para diferentes condições de operações. Portanto, a função trabalho média do catodo termiônico do tipo MMM, para uma determinada geométrica do canhão de elétrons é de 1,84 eV.

3.6. Conclusão do Capítulo

Este capítulo descreveu-se a metodologia utilizada no processo de síntese do aluminato de bário e cálcio, material emissor de elétrons, com proporção estequiométrica de 5:3:2. O aluminato de bário e cálcio é constituído de óxido de bário, óxido de cálcio e óxido de alumínio ($\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$), porém, ele é obtido por meio dos seguintes precursores: carbonato de bário, carbonato de cálcio e alumina, uma vez que os óxidos de bário e cálcio são instáveis, pois reagem fortemente com a umidade, decompondo-se em hidróxidos.

A metodologia empregada para a síntese do material emissor de elétrons é fundamental para a obtenção do catodo termiônico do tipo impregnado, pois, caso ocorra variações na composição estequiométrica do material emissor de elétrons, isto poderá ocasionar em alterações nas características termiônicas do catodo, influenciando sua emissão termiônica.

Descreveu-se o método empregado para a caracterização termiônica, utilizando-se o conceito da distribuição da função trabalho prática, PWFD, que consiste na intersecção das curvas de desempenho, criada por Miram, com a família de curvas teóricas de Richardson-Dushman. Como deseja-se traçar o valor médio de função trabalho do catodo, ele será encontrado à 50% da $f(\phi)$. A função trabalho medida do catodo é um valor médio, pois, devido à heterogeneidade da estrutura e da formação da camada de bário na superfície emissora, poderá haver variações ao longo de sua superfície emissora, no entanto esta variação pode ser considerada insignificante para a obtenção do valor de função trabalho do catodo, uma vez que a variação deste valor na matriz é uma grandeza microscópica e a função trabalho medida é uma grandeza macroscópica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Introdução do Capítulo

Neste capítulo apresenta-se o resultado obtido por meio da análise de difração de raios-x do material emissor de elétrons, a fim de obter suas fases cristalinas. Além disto, este capítulo trata da caracterização termiônica do catodo tipo B, onde deseja-se traçar seu perfil termiônico e a obtenção da função trabalho média do catodo. Todavia, os resultados obtidos experimentalmente não fornecem de imediato a grandeza desejada. Portanto, necessita-se de um embasamento teórico capaz de fornecer seu valor de função trabalho. Este embasamento teórico foi discutido na seção anterior e será exposto neste capítulo.

Os resultados experimentais que se desejam obter são os valores de função trabalho efetiva do catodo e seu perfil termiônico. No entanto, estas variáveis são medidas indiretas, uma vez que o veículo de teste fornece a corrente do feixe de elétrons, a uma determinada temperatura e tensão de aceleração.

Para a obtenção de tais resultados, é preciso que as medidas de corrente do feixe eletrônico sofram certos tratamentos de dados. Tais tratamentos de dados estão intrinsecamente relacionados com a teoria de emissão termiônica. A forma, utilizada neste trabalho, de se obter o perfil termiônico do catodo e sua função trabalho, é por meio da obtenção da Distribuição da Função Trabalho Prática, (do inglês: Practical Work Function Distribution - PWFD). Esta distribuição é obtida por meio da intersecção das curvas de desempenho de Miram e da família de curvas teóricas de Richardson-Dushman.

A distribuição PWFD possui como finalidade avaliar e qualificar o desempenho do catodo termiônico por meio das medidas de sua emissão de elétrons, em uma determinada faixa de operação (temperatura do catodo). Sendo que elas descrevem o perfil termiônico de cada tipo de catodo, possibilitando uma comparação de diversos tipos de catodos.

4.2. Difração de Raios-x

Para analisar a amostra obtida de aluminato de bário e cálcio realizou-se uma difração de raios-x (DRX), onde foi possível visualizar as fases cristalinas obtidas após a etapa de calcinação dos pós-precursores. A FIG. 22 apresenta o difratograma do aluminato de bário e cálcio. Após a análise de DRX, confirmou-se a presença de duas fases cristalinas distintas: $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ e $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$.

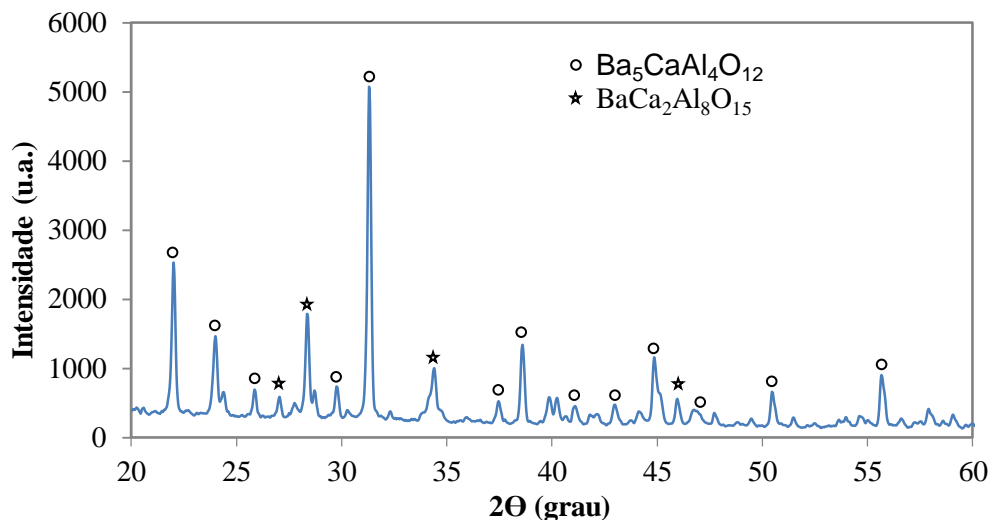


Figura 22 – Difratoograma do material emissor de elétrons, aluminato de bário e cálcio.

4.3. Descrição do Veículo de Teste utilizado para a Caracterização Termiônica

Para a caracterização termiônica do veículo de teste, a geometria do canhão eletrônico tem como princípio uma montagem similar a TWT (*traveling-wave tube*), que consiste, basicamente, em um canhão de elétrons, uma grade, um anodo e um coletor. A FIG. 23 apresenta um desenho esquemático da montagem do aparato experimental utilizado para a caracterização termiônica do catodo, além de apresentar o esquema elétrico do veículo de teste.

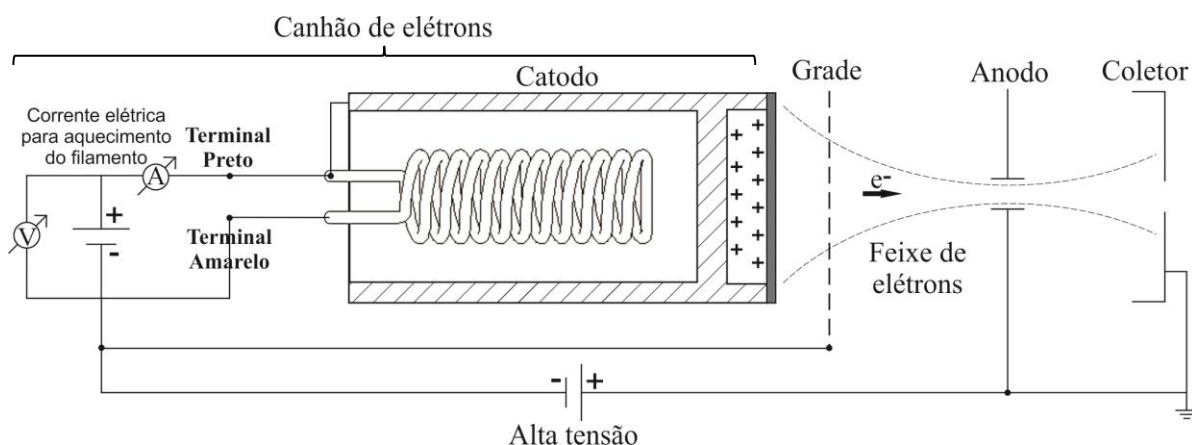


Figura 23 – Montagem e esquema elétrico do veículo de teste.

O catodo termiônico é um componente que emite elétrons para a formação de uma nuvem eletrônica, estes elétrons são produzidos por meio do material emissor de elétrons, o bário, a partir do efeito termiônico. Devido às polarizações dos eletrodos do conjunto, é criado um campo elétrico capaz de orientar e acelerar os elétrons emitidos pelo catodo, formando,

assim, um feixe de elétrons. O conjunto responsável pela formação do feixe eletrônico recebe o nome de canhão de elétrons. Este feixe eletrônico atravessa uma grade de controle, sendo que a grade e o catodo estão com o mesmo potencial e com polarização negativa. Após atravessar a grade, o feixe de elétrons passa pelo anodo, e chega ao coletor, onde os elétrons são coletados. Tanto o anodo, quanto o coletor estão com o mesmo potencial e com polarização positiva.

O conjunto dispõe de duas fontes de alimentação, sendo uma delas de corrente e a outra de alta tensão. A fonte de corrente é ligada ao terminal do filamento, de forma que, a energia elétrica que passa no filamento é convertida em energia térmica, podendo aquecer o filamento a uma temperatura de, aproximadamente, 1100 °C. Por meio de condução térmica, o filamento aquece o catodo, que por sua vez, ocorrerá um efeito termiônico, de forma que os elétrons saiam do material emissor. Esta fonte possui uma variação de corrente de 0 a 13 A. Já a fonte de alta tensão, é ligada entre o catodo e o coletor do arranjo, e possui como finalidade acelerar o feixe de elétrons por meio de um campo elétrico. Esta fonte opera de 0 a 2,0 kV.

Para as medições de corrente do feixe eletrônico, utiliza-se um multímetro. Este equipamento é utilizado devido a sua simplicidade, rápido tempo de resposta e baixo custo. Além disto, ele atende as especificações de medida de corrente de elétrons, uma vez que, deseja-se obter o valor médio de função trabalho da superfície emissora do catodo.

O canhão de elétrons está posicionado em frente a uma janela óptica, feita em sílica fundida, de forma que, por meio de um pirômetro óptico, DFP 2000, seja possível medir a temperatura do catodo termiônico. Este pirômetro óptico é capaz de medir a temperatura com uma incerteza de aproximadamente 0,45%, enquanto que os pirômetros convencionais possuem incerteza de cerca de 2%. Quando ligado, o visor do pirômetro apresenta uma linha filamentar rubra, que, ao sobrepor a superfície do catodo luminescente, será possível medir sua temperatura.

O conjunto deve obedecer a uma série de critérios que farão com que o processo obtenha um desempenho satisfatório, como por exemplo: um sistema de vácuo adequado, contendo bombas de vácuo, válvulas, sensores de pressão, medidores de pressão; equipamento para medição de temperatura; além da montagem do canhão de elétrons para extração dos parâmetros termiônicos. A FIG. 24 apresenta um diagrama esquemático do veículo de teste.

O veículo de teste deve operar em regime de ultra-alto vácuo, com uma pressão de, aproximadamente, $3,0 \times 10^{-8}$ Torr, para que os elétrons do feixe não colidam com outras moléculas presentes na câmara de processo, além de evitar a oxidação de todo o sistema, já

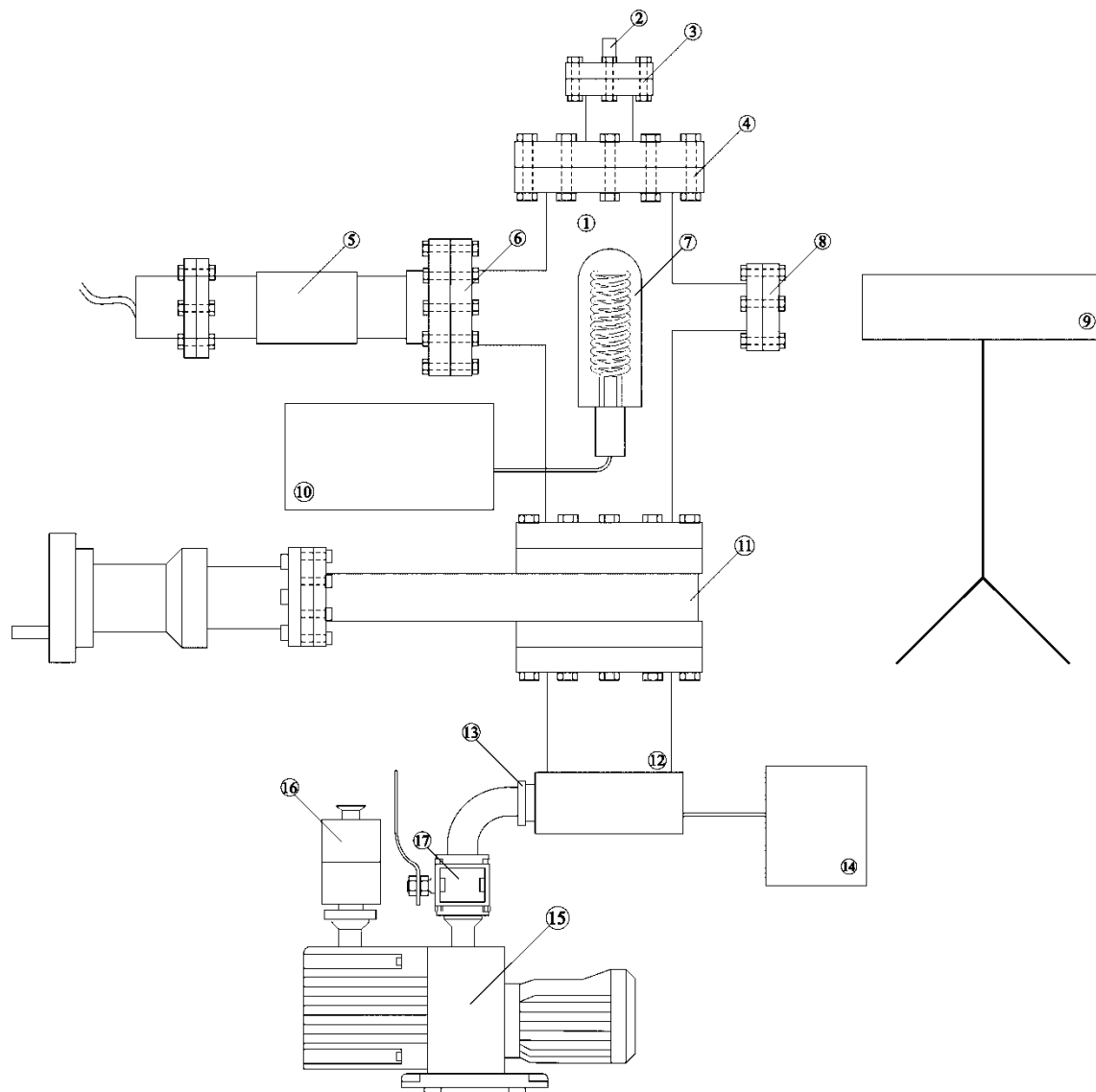
que o catodo trabalha em altas temperaturas. Para que o processo seja conduzido a tal pressão, o sistema utiliza duas bombas de vácuo, uma bomba mecânica da Edwards RV08 para atingir o pré-vácuo e uma bomba turbomolecular da Adixen ATP100, para atingir a pressão de ultra-alto vácuo.

A escolha da câmara de processo é importante, pois o material deve ser adequado para se trabalhar em regime de ultra-alto vácuo, devido a fenômenos como a desgaseificação das paredes da câmara, por isso o material utilizado é o aço inoxidável 304.

A bomba mecânica dispõe de um filtro de vapor de óleo, da Edwards EMF10, para evitar que o vapor seja ejetado para a atmosfera, e uma válvula de esfera tripartida, MGA classe 300, ¾" PP. A bomba turbomolecular dispõe de um controlador Adixen ACT 200T, para controlar a rotação das palhetas da bomba, e uma válvula gaveta, MDC GV-4000M-P, entre a bomba de vácuo e a câmara de processo. Para a medição do vácuo no interior da câmara de processo utilização o medidor de pressão de ionização do tipo Bayard-Alpert, da Edwards BA603, com um controlador da Edwards 'Active Gauge Controller'. Os flanges utilizados no veículo de teste são: CF35; CF100; CF63; e KF25. A TAB. 12 apresenta uma relação de itens utilizados no veículo de teste.

TABELA 12 – Relação de itens do veículo de teste

Material	Fabricante	Modelo
Bomba Mecânica	Edwards	RV08
Bomba Turbomolecular	Adixen	ATP100
Medidor de pressão Bayard-Alpert	Edwards	BA603
Controlador da bomba turbomolecular	Adixen	ACT 200T
Medidor de pressão	Edwards	Active Gauge Controller
Válvula Gaveta	MDC	GV-4000M-P
Filtro de vapor de óleo	Edwards	EMF10
Válvula de Esfera Tripartida	MGA	Classe 300 ¾" PP CF8
Flange e Braçadeira	-	KF25
Flange	-	CF35
Flange	-	CF100
Flange	-	CF63
Pirômetro óptico + suporte	-	DFP 2000
Câmara de Processo	-	Aço Inox AISI 304
Conector	-	BNC



Legenda:

- 1 - Câmara de Processo - Aço Inox AISI 304
- 2 - Conector BNC
- 3 - Flange CF35
- 4 - Flange CF100
- 5 - Canhão de elétrons
- 6 - Flange CF63
- 7 - Medidor de pressão Bayard-Alpert, Edwards BA603
- 8 - Janela Óptica - Sílica Fundida
- 9 - Pirometro óptico DFP 2000 Disappearing Filament
- 10 - Medidor de pressão, Edwards Active Gauge Controller
- 11 - Válvula Gaveta, MDC GV-4000M-P
- 12 - Bomba Turbomolecular - Adixen ATP100
- 13 - Flange e Braçadeira KF25
- 14 - Controlador Adixen ACT 200T
- 15 - Bomba Mecânica - Edwards RV8
- 16 - Filtro de Óleo, Edwards EMF10
- 17 - Válvula de esfera tripartida, classe 300 3/4" PP CF8

Figura 24 – Diagrama Esquemático do veículo de teste do catodo.

A FIG. 25 apresenta um desenho esquemático do sistema de vácuo do veículo de teste.

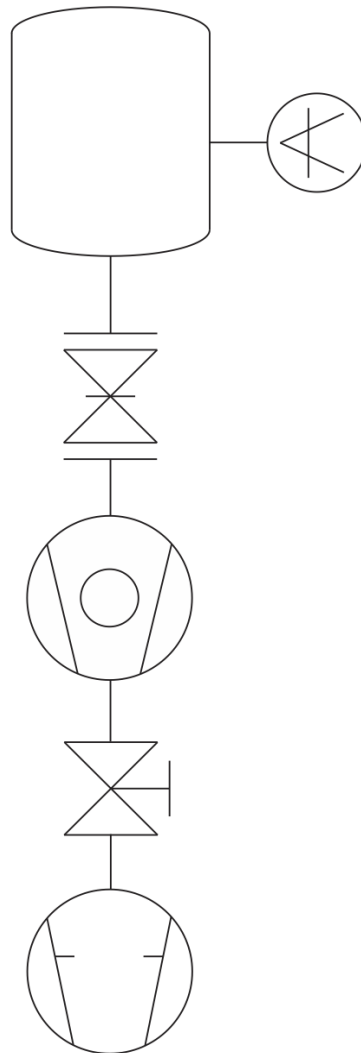


Figura 25 – Desenho esquemático do sistema de vácuo do veículo de teste.

4.4. Caracterização do Catodo Termiônico do tipo B

Caracterizou-se o catodo tipo B utilizando-se o veículo de teste descrito na seção 4.3. Uma vez que o canhão de elétrons é instalado dentro da câmara de vácuo, realiza-se o baked para a desgaseificação. Ao aquecer o catodo, o bário presente nos poros da matriz difunde-se até a superfície emissora do catodo, formando uma monocamada e posteriormente uma

nuvem eletrônica. O catodo permanece funcionando por cerca de 100h para sua ativação. Ao se estabelecer uma ddp é formado um feixe eletrônico.

A temperatura do catodo é controlada por meio da aplicação de corrente elétrica nos terminais do filamento de tungstênio. Os elétrons deste feixe são acelerados em direção ao anodo quando aplicado uma ddp. Antes de alcançar o anodo, o feixe eletrônico passa por uma grade, que possui a mesma polarização do catodo. Ao alcançar o anodo, o feixe atravessa seu orifício e é coletado no coletor, sendo, assim, possível medir a corrente do catodo.

Realizaram-se medições da corrente em função da tensão de aceleração dos elétrons para diferentes temperaturas do catodo, obtendo-se uma família de curvas. As TAB. 13 a 19 apresentam os valores de corrente do catodo em função da tensão de aceleração.

TABELA 13 – Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 9,5A

Tensão (kV)	I (mA)
0,050	1,24
0,100	2,28
0,200	4,08
0,301	5,70
0,400	7,70
0,500	9,77
0,600	12,00
0,700	14,32
0,800	16,78
0,901	19,37
1,001	22,15
1,100	25,00
1,200	27,87
1,300	30,84
1,400	33,80
1,500	36,75
1,600	39,74
1,700	42,73
1,800	45,78
1,900	48,99
1,995	52,52

TABELA 14 – Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 9,25A

Tensão (kV)	I (mA)
0,050	1,20
0,100	2,35
0,200	3,91
0,300	5,54
0,400	7,66
0,500	9,80
0,600	12,11
0,700	14,53
0,800	17,13
0,900	19,95
1,000	22,85
1,100	25,77
1,200	28,80
1,300	32,02
1,400	34,78
1,500	37,47
1,600	40,06
1,700	42,56
1,800	45,08
1,900	47,98
2,000	50,90

TABELA 15 – Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 9A

Tensão (kV)	I (mA)
0,050	1,12
0,100	2,19
0,200	3,56
0,300	5,30
0,400	7,27
0,500	9,36
0,600	11,63
0,700	14,06
0,800	16,81
0,900	19,83
1,000	22,25
1,100	24,58
1,200	26,83
1,300	28,94
1,400	30,83
1,500	32,67
1,601	34,40
1,700	36,14
1,800	37,74
1,900	39,40
2,000	41,10

TABELA 16 – Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de
8,75A

Tensão (kV)	I (mA)
0,050	1,02
0,101	1,82
0,200	3,17
0,300	4,88
0,400	6,69
0,500	8,63
0,600	10,93
0,700	13,42
0,800	15,32
0,900	17,00
1,000	18,53
1,100	19,92
1,200	21,12
1,300	22,31
1,400	23,48
1,500	24,58
1,600	25,60
1,700	26,60
1,800	27,59
1,900	28,45
2,000	29,46

TABELA 17 – Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 8,5A

Tensão (kV)	I (mA)
0,050	0,90
0,100	1,50
0,200	2,72
0,301	4,34
0,400	5,98
0,500	8,09
0,601	9,40
0,700	10,44
0,801	11,35
0,900	12,18
1,000	12,92
1,100	13,54
1,200	13,98
1,300	14,44
1,400	14,66
1,500	15,00
1,601	15,06
1,700	15,37
1,800	15,75
1,901	16,03
2,000	16,35

TABELA 18 – Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de 8,25A

Tensão (kV)	I (mA)
0,050	0,76
0,100	1,14
0,200	2,07
0,300	3,21
0,400	3,86
0,501	4,32
0,600	4,66
0,700	4,96
0,800	5,22
0,901	5,46
1,000	5,67
1,100	5,89
1,200	6,07
1,301	6,24
1,401	6,34
1,500	6,46
1,600	6,53
1,700	6,60
1,800	6,64
1,901	6,69
2,000	6,72

TABELA 19 – Valores experimentais da emissão termiônica para corrente do filamento de

8A

Tensão (kV)	I (mA)
0,050	0,66
0,100	0,89
0,201	1,50
0,300	1,83
0,400	2,05
0,500	2,24
0,600	2,40
0,700	2,50
0,800	2,54
0,901	2,58
1,000	2,63
1,100	2,65
1,200	2,68
1,300	2,70
1,400	2,71
1,500	2,73
1,600	2,74
1,700	2,77
1,800	2,77
1,900	2,79
2,000	2,81

A FIG. 26 mostra as curvas de emissão termiônica obtidas por meio dos dados experimentais apresentados nas tabelas acima.

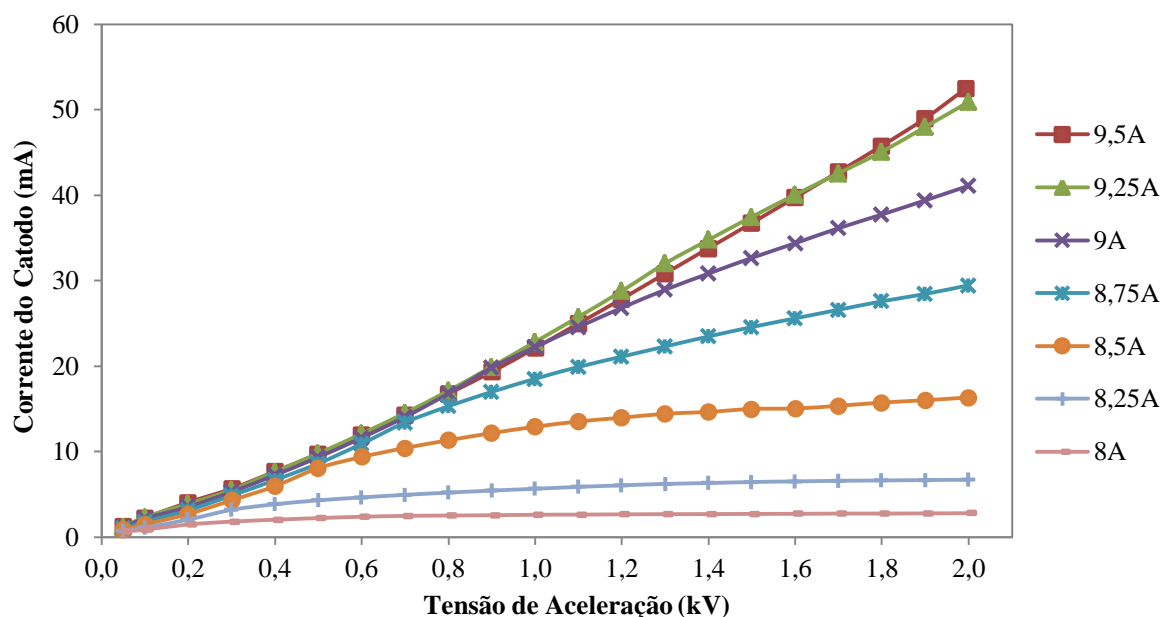


Figura 26 – Curva de Emissão Termiônica do catodo reservatório do tipo B.

Quando varia-se a tensão de aceleração do feixe, é possível verificar um comportamento crescente da corrente do catodo a medida que se aumenta a tensão de aceleração até atingir o pico máximo, onde se mantém constante com o aumento da tensão de aceleração. Além disto, quanto maior a temperatura maior será a corrente de emissão. Isto ocorre devido a transição de dois tipo de escoamento: limitado pela temperatura e limitado pela carga espacial.

A baixos valores de tensão de aceleração, todas as curvas possuem comportamento crescente pois, nesta região, o fluxo esta limitado pela carga espacial. Mas, à medida que se aumenta a tensão de aceleração, mais corrente é drenada, e a temperatura é insuficiente para prover a densidade de corrente de emissão requerida, logo ela permanece constante com o aumento de tensão.

A TAB. 20 apresenta a temperatura do catodo em função da corrente do filamento.

TABELA 20 – Temperatura do catodo em função da corrente do filamento.

$(T_{\text{catodo}} \pm 5) ^\circ\text{C}_B$	$I_f (\text{A})$
882	9,50
865	9,25
830	9,00
809	8,75
782	8,50
731	8,25
*	8,00

* Para uma corrente do filamento de 8,0A, não foi possível medir a temperatura do catodo devido a sua baixa luminescência.

O erro considerado durante a medição da temperatura é devido a incertezas obtidas por meio da medição no pirômetro óptico, uma vez que existam erros instrumentais e operacionais, devido a isto, considera-se uma variação de 5°C .

Para a tensão de aceleração de 1,9 kV, a corrente limitada pela carga espacial, I_{FSCL} , é de 48,99 mA. Como a área emissora do catodo é de $1,28 \text{ cm}^2$, a densidade de corrente limitada pela carga espacial, J_{FSCL} , é de $38,3 \text{ mA/cm}^2$. Nesta condição, a perveância deste canhão é de aproximadamente $0,6 \mu\text{Perv}$. A TAB. 21 apresenta o processo de normalização utilizada para $J_{\text{FSCL}} = 38,3 \text{ mA/cm}^2$.

TABELA 21 – Corrente normalizada para $J_{\text{FSCL}} = 38,3 \text{ mA/cm}^2$.

$T (^\circ\text{C})$	$I (\text{mA})$	$I (\%)$
882	48,99	100
865	47,9	97,9
830	39,4	80,4
809	28,4	58,1
782	16,0	32,7
731	6,7	13,6

Considerando-se as outras J_{FSCL} , segundo o critério de Miram, as TAB. 22 e 23 apresentam os valores utilizados para a construção das curvas de desempenho.

TABELA 22 – Corrente normalizada para $J_{\text{FSCL}} = 19,5 \text{ mA/cm}^2$.

T (°C)	I (mA)	I(%)
882	25	100
865	25	100
830	24,6	98,3
809	19,9	79,7
782	13,5	54,2
731	5,9	23,6

TABELA 23 – Corrente normalizada para $J_{\text{FSCL}} = 9,4 \text{ mA/cm}^2$.

T (°C)	I (mA)	I(%)
882	12	100
865	12	100
830	11,6	96,9
809	10,9	91,1
782	9,4	78,3
731	4,7	38,8

A FIG. 27 apresenta as curvas de desempenho obtidas por meio da normalização de suas correntes. No ajuste das curvas, empregou-se a técnica dos mínimos quadrados.

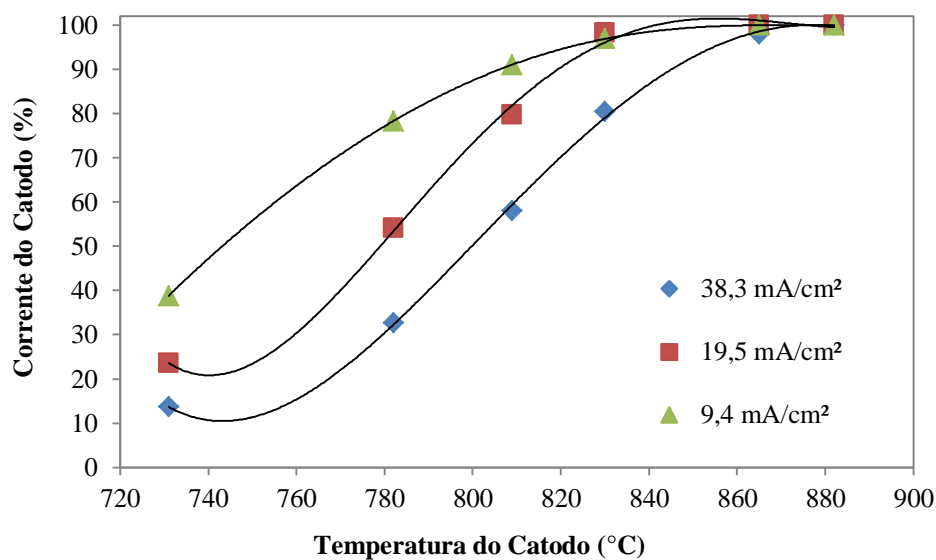


Figura 27 – Curva de desempenho para o catodo tipo B.

Para a obtenção da função trabalho média do catodo tipo B, traçaram-se as curvas de desempenho segundo o conceito da PWFD, apresentadas nas FIG. 28, 29 e 30.

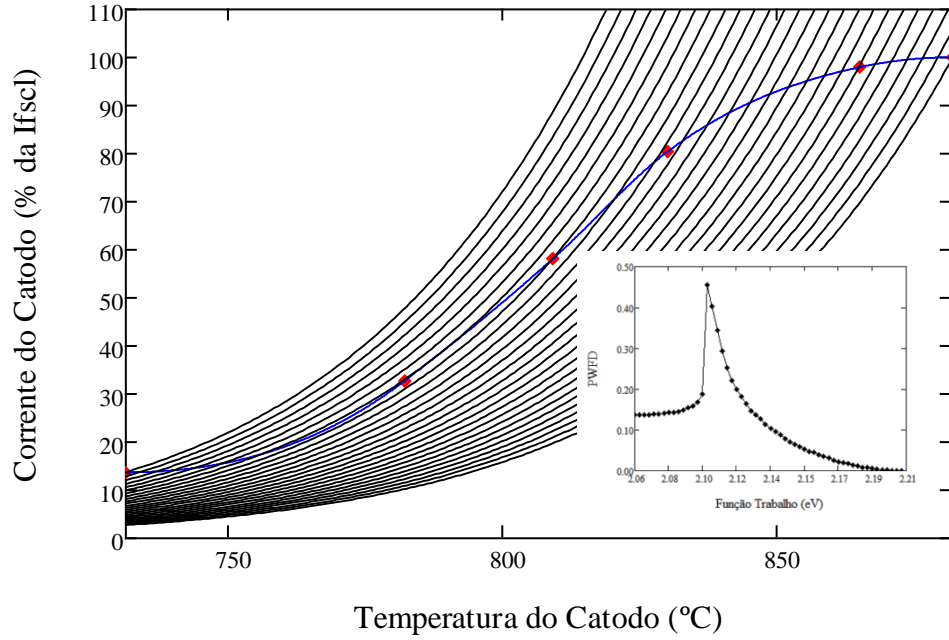


Figura 28 – Gráfico PWFD para $J_{Fscl} = 38,3 \text{ mA/cm}^2$.

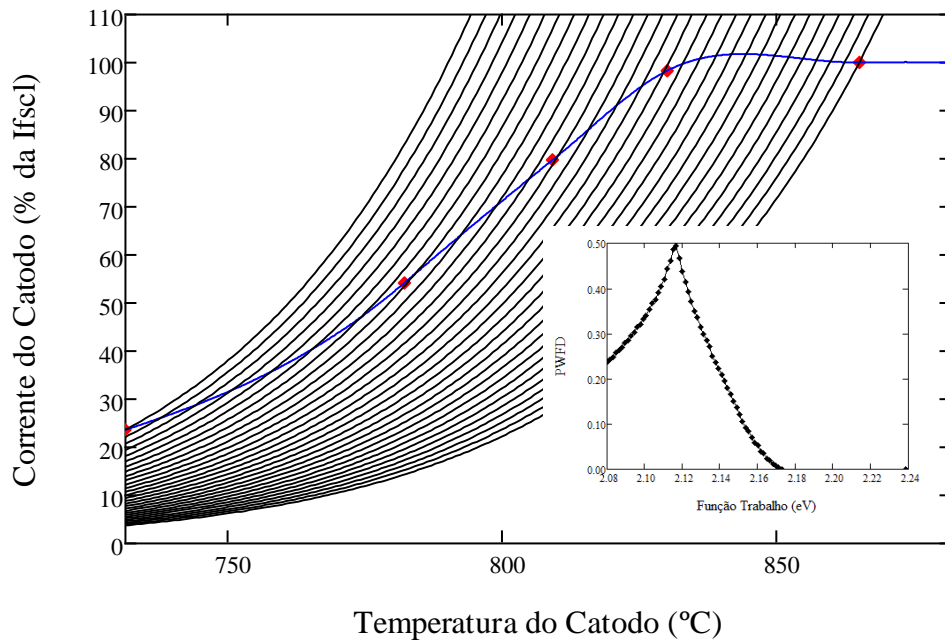


Figura 29 – Gráfico PWFD para $J_{Fscl} = 19,5 \text{ mA/cm}^2$.

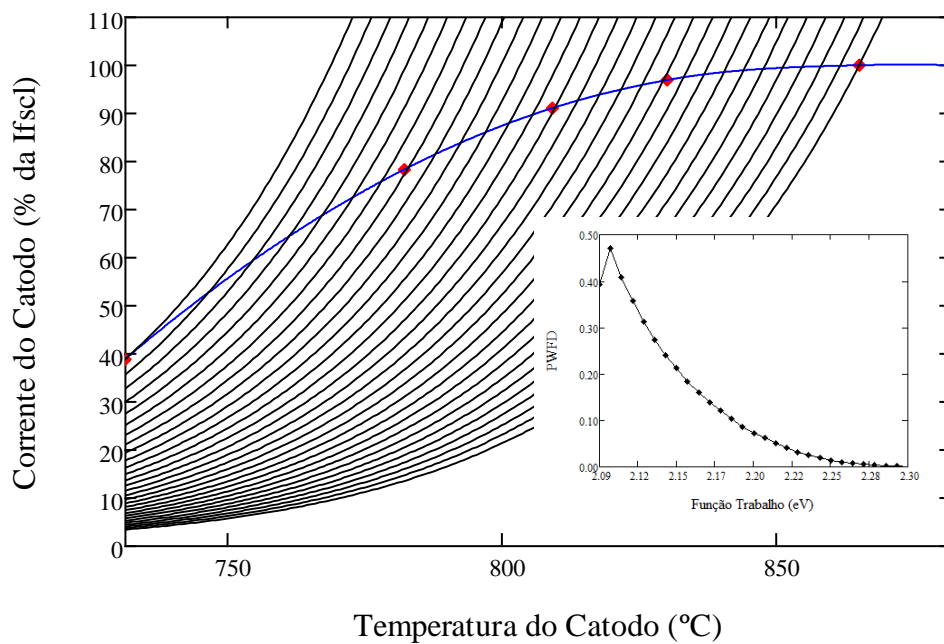


Figura 30 – Gráfico PWFD para $J_{FSCl} = 9,4 \text{ mA/cm}^2$.

A TAB. 24 apresenta os valores da função trabalho efetiva do catodo para diferentes densidades de corrente limitada pela carga espacial.

TABELA 24 – Função trabalho efetiva do catodo para diferentes valores de J_{FSCl}

	$J_{FSCl} = 38,3 \text{ mAcm}^{-2}$	$J_{FSCl} = 19,5 \text{ mAcm}^{-2}$	$J_{FSCl} = 9,4 \text{ mAcm}^{-2}$
Função Trabalho (eV)	$2,10 \pm 0,01$	$2,11 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,01$

Observando-se a TAB. 24, pode-se verificar que a função trabalho do catodo, para um mesmo canhão de elétrons, permanece constante em aproximadamente 2,10 eV, para diferentes condições de operações. Portanto, a função trabalho média do catodo termiônico do tipo B é de 2,10 eV. Além disto, verifica-se que houve variação de 0,5% no valor de função trabalho devido às incertezas na medida de temperatura. Isto significa que, uma variação de até 5 °C na medida da temperatura não implicaria em um erro significativo na estimativa da função trabalho.

4.5. Conclusão do Capítulo

Neste capítulo apresentou-se o resultado referente à análise do material emissor de elétrons, aluminato de bário e cálcio. Verificou-se, por meio da técnica de difração de raios-x, que há duas fases cristalinas presentes na amostra analisada: $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$ e $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$. Porém, a presença destas fases no material emissor de elétrons não corrobora para a obtenção de um catodo com alta densidade de emissão.

Além disto, traçou-se o perfil termiônico do catodo tipo B, empregando-se o conceito da PWFD. Verificou-se que a função trabalho média do catodo é de, aproximadamente, 2,10 eV. Este valor de função trabalho é semelhante aos apresentados na literatura [1], assim como o comportamento das curvas obtidas.

O valor de função trabalho apresentou uma variação de 0,5% devido às incertezas na medida de temperatura. Isto significa que, uma variação de até 5 °C na medida da temperatura não implicaria em um erro significativo na estimativa da função trabalho.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou os resultados obtidos após a caracterização termiônica do catodo impregnado do tipo B. Além disto, o apresentou uma metodologia, baseada em trabalhos anteriores [3], que permita a síntese do material emissor de elétrons do catodo.

Neste trabalho foram discutidos os mecanismos de emissão de elétrons dos catodos utilizados no ramo de eletrônica em vácuo. Além disto, foram expostos os parâmetros termiônicos dos catodos utilizados nas válvulas de micro-ondas de alta potência. Adicionalmente, apresentou-se um estudo dos materiais e diferentes tipos de catodos termiônicos, realizando-se uma análise qualitativa dos diversos tipos desenvolvidos. Para o desenvolvimento de um catodo que apresente parâmetros termiônicos aceitáveis, como baixa função trabalho (até cerca de 2 eV), alta densidade de corrente (da ordem de alguns amperes por centímetro quadrado), baixa temperatura de operação (< 1100 K) e elevado tempo de vida (> 10.000 h), é necessário um minucioso estudo para o desenvolvimento das diversas rotas utilizadas para sua fabricação.

Uma destas rotas é a síntese do material emissor de elétrons. Nela empregou-se a técnica de reação em estado sólido, que consiste em calcinar os materiais precursores até a formação do aluminato de bário e cálcio, com proporção estequiométrica 5:3:2. Como os óxidos de bário e cálcio são altamente higroscópicos no meio ambiente, decompondo-se em hidróxidos, o meio utilizado para proceder a síntese do aluminato de bário e cálcio, é calcinar os carbonatos de bário e cálcio, juntamente com a alumina. A reação liberará gás carbônico para a formação dos óxidos de bário e de cálcio. Realizou-se uma análise de difração de raios-x do material emissor de elétrons obtido, e identificaram-se a formação de duas fases cristalina na amostra, produtos do processo de calcinação. Porém não é possível afirmar qual a contribuição destas fases cristalinas para o processo de obtenção do feixe eletrônico.

Para traçar o perfil termiônico dos catodos, empregou-se o conceito da distribuição da função trabalho prática, PWFD, que consiste na intersecção das curvas de desempenho, criada por Miram, com a família de curvas teóricas de Richardson-Dushman. Como deseja-se traçar o valor médio de função trabalho do catodo, ele será encontrado à 50% da $f(\phi)$.

Traçando-se o perfil termiônico do catodo tipo B, empregando-se o método PWFD, verificou-se que a função trabalho média do catodo é de, aproximadamente, 2,10 eV. O valor

de função trabalho calculado apresentou resultados semelhantes aos encontrados na literatura [1], assim como o comportamento das curvas obtidas de PWFD.

A função trabalho estimada apresentou uma variação de 0,5% devido às incertezas na medida de temperatura. Isto significa que, uma variação de até 5 °C na medida da temperatura não implicaria em um erro significativo na estimativa da função trabalho.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se os seguintes temas para pesquisas futuras:

- Desenvolver técnicas de deposição de filmes finos de ósmio nos catodos termiônicos do tipo B, tornando-os catodos do tipo M;
- Caracterizar termionicamente o catodo impregnado obtido após a deposição do filme fino de ósmio, comparando-o com o catodo do tipo B; e
- Investigar a influência da porosidade das pastilhas de tungstênio no processo de emissão termiônica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GILMOUR, A. S. *Klystrons, Traveling Wave Tubes, Magnetrons, Cross-Field Amplifiers, and Gyrotrons*. Norwood, M. A.: Artech House, 2011.
- [2] GONÇALVES, J. A. N. *Estudo e desenvolvimento de catodos óxidos (Ba, Sr, Ca)O em configuração cilíndrica*. 1996. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [3] HIGASHI, C. *Investigação do processo de obtenção de aluminato de bário e cálcio para construção e caracterização de catodos termiônicos impregnados para aplicação em dispositivos de micro-ondas de potência*. 142 f. Dissertação de Mestrado, IPEN/USP. São Paulo, 2006.
- [4] CRONIN, J. L. Modern dispenser cathode. *IEEE Proceedings*, v. 128, p. 19-32, 1981.
- [5] JENKINS, R. O. *A review of thermionic cathodes*, Vacuum, 19(8) p.359.
- [6] EASON, V. L. *Examination of the feasibility of detection of calcium evaporation from a type B dispenser cathode by laser induced phenomena*. 87 f. Tese apresentada para a obtenção do grau de mestre em ciência, California, 1983.
- [7] KASPER, E. F. *Measurement of Barium evaporation from a dispenser cathode using laser-induced fluorescence*. 68 f. School of Engineering of the Air Force Institute of Technology, Ohio, 1982.

- [8] SENE, F. F. ; MOTTA, C. C. *Synthesis and characterization of Ni-Mo filler brazing alloy for Mo-W joining for microwave tube technology*. Materials Research (São Carlos. Impresso), v. 16, p. 417-423, 2013.

- [9] SILVA, A. G. L. Desenvolvimento e caracterização de ligas Ni-Mo aplicadas ao processo de brasagem entre os componentes do catodo termiônico impregnado tipo reservatório para emprega nas válvulas TWT. SEMINÁRIO ANUAL PIBIC, 17, 2011, São Paulo. **Anais...**

- [10] SANTOS, V. O. Síntese e caracterização de aluminato de bário e cálcio de alto grau de pureza para construção de catodos termiônicos com reservatório para emprego em válvulas TWT. SEMINÁRIO ANUAL PIBIC, 19, 2013, São Paulo. **Anais...** p. 320 – 321.

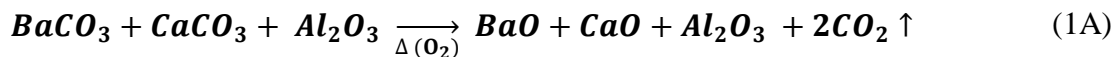
- [11] SENE, FRANK F.; SANTOS, VINICIUS O.; MOTTA, CLAUDIO C. . *Synthesis and characterization of high purity barium calcium aluminates for TWT impregnated cathodes*. In: 2012 IEEE Ninth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC), 2012, Monterey. IVESC 2012. v. 1. p. 165.

- [12] HIGASHI, C.; LIMA, N. B.; MATOS, J. R.; GIOVED, C.; MOTTA, C. C. Investigation of Electron Emitting Barium-Calcium Aluminate Fabrication Process for Impregnated Microwave Tube Cathodes. In: International Microwave and Optoelectronics Conference, July 25-28, 2005, Brasília, **Proceedings ...** Brasília: IEEE, 2005.

- [13] YAMAMOTO, R. K. **Sputtering**: Aplicações Tecnológicas de Plasma. 20 de out. de 2014. 9 f. Notas de Aula. Materiais, Processo e Componentes Eletrônicos – Faculdade de Tecnologia de São Paulo.
- [14] LOPES, D. T. *Construção de um Forno de Hidrogênio para Obtenção de Aluminatos de Bário e Cálcio para Utilização em Catodos Termiônicos*. 101 f. Monografia apresentada para obtenção do título de Tecnólogo. FATECSP. São Paulo, 2004.
- [15] MIRAM, G.; CATTELINO, M. Predicting cathode life expectancy and emission quality from PWFD measurements. *Applied Surface Science*, v. 111, p. 90-95, 1997.

Apêndice A

Este apêndice refere-se ao cálculo realizado para a obtenção de 20g de aluminato de bário e cálcio ($\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$). A equação (1A) descreve a obtenção do aluminato de bário e cálcio:



Para sua obtenção, realiza-se um processo de calcinação dos carbonatos, como mostra as equações (2A) e (3A) que mostra a decomposição do carbonato de bário e do carbonato de cálcio:



Massa molar dos compostos

A TAB. 1A apresenta as substâncias presentes na síntese do $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$ e suas respectivas massas molares.

TABELA 1A – Massa molar das substâncias.

Composto	Mm (g/mol)
BaO	153,34
CaO	56,08
Al_2O_3	101,96
CaCO_3	100,09
BaCO_3	197,34
CO_2	44,01

Cálculo das massas iniciais e da composição do $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$

Os cálculos das massas iniciais e da composição do $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$, serão realizados de acordo com a porcentagem do peso molar e a proporção molar 5:3:2 de seus precursores. Sendo assim, tem-se:

Cálculo da composição final do $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$

Calcula-se a porcentagem do peso molar do $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$ obtido.

Por exemplo, para 20 g de $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$ ($5 \text{ BaO} + 3 \text{ CaO} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$), tem-se:

- a. Peso molar (%) do $\text{BaO} = 67,3 \%$

Para $20\text{g} \times 0,673$ (peso molar % $\times 100$) = 13,46g de BaO

- b. Peso molar (%) do $\text{CaO} = 14,8 \%$

Para $20\text{g} \times 0,148$ (peso molar % $\times 100$) = 2,96g de CaO

- c. Peso molar (%) de $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,9 \%$

Para $20\text{g} \times 0,179$ (peso molar % $\times 100$) = 3,58g de Al_2O_3

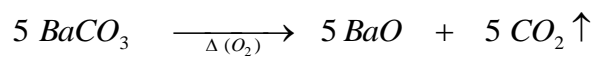
Composição do $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$ a ser obtido:

$$13,46\text{g de BaO} + 2,96\text{g de CaO} + 3,58\text{g de Al}_2\text{O}_3 = 20,00\text{g de Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$$

Cálculo das massas de BaCO_3 , CaCO_3 e Al_2O_3 que serão utilizadas no início do processo

Aplicando a proporção molar 5:3:2 ($5 \text{ BaO} + 3 \text{ CaO} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$), obtém-se as massas iniciais do aluminato de bário e cálcio.

a. Cálculo da massa de BaCO₃

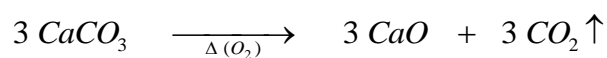


$$5 (197,34)\text{g} \text{ ----- } 5 (153,34)\text{g}$$

$$x \text{ ----- } 13,46\text{g de BaO}$$

$$x = \frac{13,46 \times 5(197,34)}{5(153,34)} = 17,32\text{g de BaCO}_3$$

b. Cálculo da massa de CaCO₃

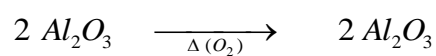


$$3 (100,90)\text{g} \text{ ----- } 3 (56,08)\text{g}$$

$$y \text{ ----- } 2,96\text{g de CaO}$$

$$y = \frac{2,96 \times 3(100,90)}{3(56,08)} = 5,33\text{g de CaCO}_3$$

c. Cálculo da massa de Al₂O₃



$$2 (101,96)\text{g} \text{ ----- } 2 (101,96)\text{g}$$

$$z \text{ ----- } 3,58\text{g de Al}_2\text{O}_3$$

$$z = \frac{3,58 \times 2(101,96)}{2(101,96)} = 3,58\text{g de Al}_2\text{O}_3$$

Massas iniciais de Ba₅Ca₃Al₄O₁₄ para obtenção de 20g:

$$17,32\text{g de BaCO}_3 + 5,33\text{g de CaCO}_3 + 3,58\text{g de Al}_2\text{O}_3 = 26,23\text{g de Ba}_5\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_{14}$$

A Tabela 2A apresenta o cálculo das massas iniciais e a composição final para obtenção de 20g de Ba₅Ca₃Al₄O₁₄.

Tabela 2A – Cálculo das massas para obtenção final de 20g de Ba₅Ca₃Al₄O₁₄

	Proporção molar: (5BaO . 3CaO . 2Al ₂ O ₃)	Peso molar (%)	Composição de 20g de Ba ₅ Ca ₃ Al ₄ O ₁₄ no fim do processo	Massas iniciais para obtenção de 20g de Ba ₅ Ca ₃ Al ₄ O ₁₄
BaO	5 x 153,34 = 766,70g	$\frac{766,70}{1138,86} \times 100 = 67,30\%$	20 x 0,673 = 13,46g	—
CaO	3 x 56,08 = 168,24g	$\frac{168,24}{1138,86} \times 100 = 14,80\%$	20 x 0,148 = 2,96 g	—
Al₂O₃	2 x 101,96 = 203,92g	$\frac{203,92}{1138,86} \times 100 = 17,90\%$	20 x 0,179 = 3,58 g	3,58g
BaCO₃	—	—	—	17,32g
CaCO₃	—	—	—	5,33g
Total	1.138,86g	100%	20,00g	26,23g