

Физический механизм работы палладий-бариевых материалов катодов СВЧ приборов

*В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко, *А.А. Буш, **Ю.Ю. Лебединский
Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11

*Москва, Московский технологический университет (МИРЭА), пр. Вернадского, 78

**Московская обл., Долгопрудный, Московский физико-технический институт,
Институтский пер., 9

E-mail: i.li@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

Методами рентгеноструктурного анализа высокого разрешения, электронной спектроскопии для химического анализа и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов исследованы Pd-Ba катодные материалы. Сформулирован физический механизм работы палладий-бариевых катодов СВЧ приборов.

Physical Operating Principles of Palladium-Barium Cathodes Materials for Microwave Devices. V.I.Kapustin, I.P.Li, A.V.Shumanov, S.O.Moskalenko, A.A.Bush, Yu.Yu.Lebedinsky. By using of the X-ray diffraction with high resolution, the electron spectroscopy for chemical analysis and the electron characteristic energy loses methods, the Pd-Ba cathodes was investigated. The operation principles of the Pd-Ba cathodes materials for microwave devices were formulated.

Палладий-бариевые катодные материалы представляют собой композицию из порошков Pd + (2-5)%Pd₅Ba. Палладий-бариевые катоды широко применяют в СВЧ ЭВП, прежде всего в магнетронных усилителях и генераторах. Рабочая температура катодов лежит в интервале 300-700 °С, при этом катод подвергается электронной бомбардировке со средней мощностью 5-15 Вт/см². Эмиссионные свойства Pd-Ba катодов зависят от технологических параметров их изготовления и активирования в приборах. Чувствительность свойств изначально двухфазных Pd-Ba катодов к температуре и длительность времени активирования свидетельствует о протекании в катодном материале физико-химических процессов, сопровождающихся формированием в материале новых фаз, собственно, и определяющих их эмиссионные свойства.

Известно, что исходные фазы Pd и Pd₅Ba, в соответствии с установленными физико-химическими закономерностями эмиссионных свойств чистых металлов и сплавов [1], не могут обеспечить сочетание значений коэффициента вторичной электронной эмиссии σ и работы выхода ϕ , требуемых для катода магнетрона. Поэтому в настоящее время распространенными являются представления о «пленочном» механизме работы Pd-Ba катода [2]. Согласно данной модели, на поверхности катода формируется либо моноатомная пленка бария, либо пленка «слой кислорода - слой бария», которые снижают потенциальный барьер на поверхности катодного материала, снижая тем самым величину ϕ и увеличивая величину σ . Однако, во-первых, для формирования пленки бария на поверхности катода из-за низкого значения энергии активации поверхностной диффузии не требуется столь значительное время активирования катода при достаточно высокой температуре и, во-вторых, само существование таких пленок в отсутствие внешнего потока бария при температуре выше 700 °С невозможно ввиду испарения бария с поверхности или взаимодействия бария с кислородом из газовой фазы прибора [3]. В то же время существование пленок типа «слой кислорода - слой бария» в магнетронах при повышенной температуре и наличии электронной бомбардировки поверхности катода невозможно из-за эффекта электронно-стимулированной десорбции пленок типа «слой кислорода – слой щелочного/щелочноземельного/редкоземельного металла» [4].

Было установлено [5], что после активирования Pd-Ba катода при температуре 1000 °С в течение 8 ч в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ Па на поверхности катода формируются «бугорки» со средними линейными размерами 0.5-1 мкм. В то же время активирование катода при температуре 900 °С не приводит к образованию «бугорков», при этом сам катод не обладает требуемыми

эмиссионными свойствами. Исследование элементного состава «бугорков» показали, что они содержат барий, палладий и значительное количество кислорода. Это дает основание предположить, что поверхность катодного материала после активирования состоит из фаз Pd и Pd₅Va, а также фазы ВаО. При этом именно кристаллиты ВаО, содержащие оптимальную концентрацию кислородных вакансий, могут обеспечить требуемые значения σ и φ Pd-Va катода [6]. Так как вакуум в приборах при активировании катодов достаточно высокий, а парциальный состав его невоспроизводим, то кислород из остаточных газов в приборе не может быть источником формирования кристаллитов ВаО при активировании катодов. Поэтому вопрос о механизме формирования эмиссионно-активных фаз на поверхности палладий-бариевых катодов остается открытым.

Целью данной работы является исследование физического механизма работы палладий-бариевых катодов, а именно, исследование источника и роли кислорода в формировании фаз, прежде всего фазы ВаО, ответственных за эмиссионные свойства катодов.

Для изготовления катодных материалов использовали Ва металлический (ТУ 48-4-465-85) и Pd порошкообразный марки ПдАП-1 (ГОСТ 14836-82) фракции 20-45 мкм. Интерметаллид Pd₅Va выплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым электродом в среде очищенного аргона. После выплавки интерметаллид размалывали в шаровой мельнице и агатовой ступке, просеивали на ситах. Для изготовления катодов использовали фракцию интерметаллида 20-45 мкм. Катодные материалы прессовали и спекали в вакууме при 1050 °С в течение 2ч.

Исследования образцов материалов методом рентгеноструктурного анализа (РСА) высокого разрешения с внутренним Ge₂талоном показали, что компоненты Pd-Va катодов имеют нанокристаллитную структуру, при этом размеры кристаллитов по различным кристаллографическим направлениям могут сильно различаться и зависят от технологической предыстории материалов. Технологическая предыстория компонентов катодов определяет и значения параметров кристаллической структуры нанокристаллитов, которые определяются не только наноразмерностью кристаллитов, но и типом и концентрацией растворенных в них микропримесей. Исследования образцов катодных материалов методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) показали, что технологическая предыстория компонентов и собственно катодных материалов определяет тип и содержание микропримесей в сформировавшихся нанокристаллитах. На рис. 1 приведена корреляционная диаграмма между отклонением $y = \Delta a$ параметра кристаллической решетки Pd от значения для массивного образца палладия, у которого $a = 3.8902 \text{ \AA}$, и суммарным относительным содержанием кислорода и гидроксильных групп в образцах, определенным методом ЭСХА $x = \{Pd[O] + Pd[H, O]\}/Pd$.

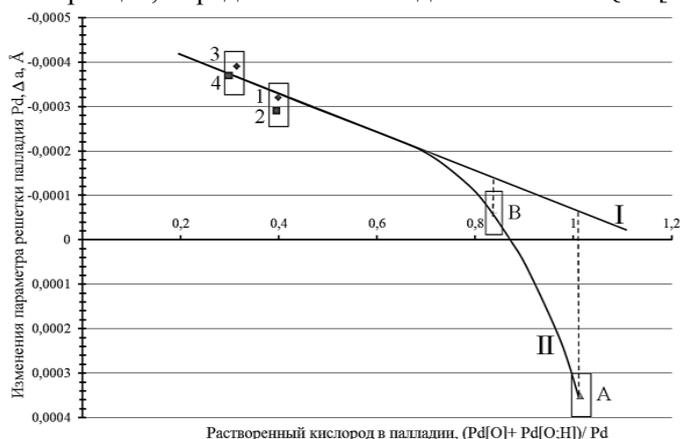
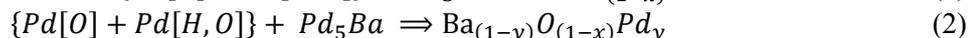
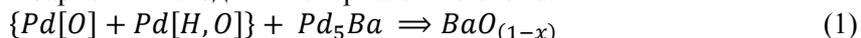


Рис. 1. Корреляционная диаграмма в координатах $y = \Delta a$; $x = \{Pd[O] + Pd[H, O]\}/Pd$.

На рис. 1 образцы 1 и 2 соответствуют различным партиям порошков Pd, полученным с завода-изготовителя. Образцы 3 и 4 – это образцы 1 и 2 соответственно, но после вакуумного отжига при температуре 1000 °С в течение 30 мин. Образец А получен переплавкой Pd и Ва с избытком Pd, составляющем 8%, при общей массе навески 50 г, а образец В – переплавкой Pd и

Ва с избытком Pd, составляющем 8%, при общей массе навески 100 г. Отличие образцов А и В состоит в том, что скорость охлаждения образца В при кристаллизации меньше, чем образца А. Отличие образцов 1-4 и образцов А и В состоит в том, что первые по данным ЭСХА практически не содержат кристаллитов Pd[H, O], а вторые содержат их в заметном количестве. Прямая I – линейная экстраполяция изменения параметра решетки палладия при содержании в нем только примесей кислорода, нелинейная кривая II – изменение параметра решетки палладия при наличии в нем примесей кислорода и водорода.

Анализ результатов рис. 1 показывает, что вакуумный отжиг палладия, как и следовало ожидать, снижает содержание кислорода в палладии. Однако в кристаллитах избыточного палладия в образцах материалов А и В наблюдается повышенное содержание кислорода, в том числе в составе гидроксильных групп. Именно данный кислород ответствен за формирование кристаллитов ВаО в палладий-бариевых катодных материалах по схемам



Данный механизм формирования кристаллитов ВаО в палладий-бариевых катодных материалах объясняет то обстоятельство, что в процессе разработки и использования палладий-бариевых катодов выплавка фазы Pd₅Ba всегда осуществляется с избытком палладия, что обеспечивает формирование запаса кислорода, необходимого для протекания процессов (1) и (2).

При формировании в катодном материале кристаллитов оксида бария ВаО_(1-x), содержащего кислородные вакансии, может иметь место растворение в данных кристаллитах атомов палладия с формированием фазы Ва_(1-y)О_(1-x)Pd_y. Кристаллиты этих фаз действительно наблюдаются методами ЭСХА.

Исследование электронной концентрации ф различных фазах катодных материалов были проведены нами методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ). На рис. 2 в качестве примера приведен спектр ХПЭЭ для образца В, описанного выше.

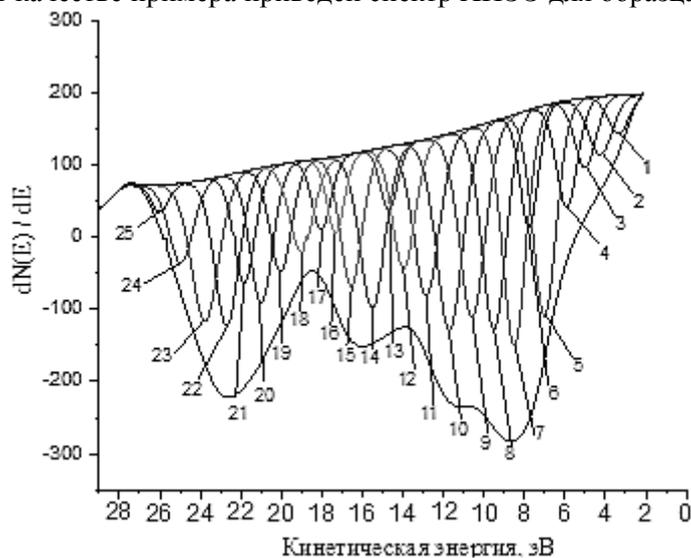


Рис. 2. Спектр ХПЭЭ для образца В состава Pd₅Ba + 8%Pd.

Спектр на рис. 2 для повышения чувствительности получен численным дифференцированием спектра распределения вторичных электронов вблизи пика упруго отраженных электронов при энергии первичных электронов 1000 эВ. В спектре выделены Гауссовы пики, пронумерованные в порядке возрастания энергии потерь, с использованием стандартного пакета программ спектрометра. Ширина всех пиков на половине высоты составляет 1,20 – 1,40 эВ.

Характеристические потери в образцах катодных материалов обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазменных колебаний электронов в зонах проводимости кристаллитов фаз Pd₅Ba и Pd, а также объемных и поверхностных плазменных

колебаний электронов на уровнях кислородных вакансий в кристаллитах фаз $BaO_{(1-x)}$ и фазы $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$. При этом потери энергии электронов в каждой фазе в общем случае составят

$$\Delta E = n_1 \Delta E_{vol.} + n_2 \Delta E_{surf.} \quad (3)$$

где n_1 и n_2 – целые числа, $\Delta E_{vol.}$ и $\Delta E_{surf.}$ – соответственно энергии возбуждения объемного и поверхностного плазмонов. Для оксидных фаз $BaO_{(1-x)}$ и $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$ они определяются известными соотношениями [7]

$$\Delta E_{vol.} = \sqrt{\frac{e^{*2} N_V \hbar^2}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \Delta E_{surf.} = \sqrt{\frac{e^{*2} N_S \hbar^2}{2 \epsilon \epsilon_0 m^*}} \quad (4)$$

Здесь N_V и N_S соответственно - концентрации кислородных вакансий в объеме и на поверхности оксидов, m^* - эффективная масса электронов кислородных вакансий, e^* - эффективный заряд электронов, \hbar - постоянная Планка, ϵ - диэлектрическая проницаемость оксида, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная.

Для фаз Pd_5Ba и Pd , имеющих металлический тип проводимости, соотношения (4) напрямую неприменимы. Однако в рамках одноэлектронной модели металлов рассмотрение плазменных колебаний приводит к соотношениям (4), если формально положить $\epsilon = 1$, $e^*/e=1$, $m^*/m=1$. При этом рассчитанные по соотношениям (4) значения электронной концентрации, конечно, не будут равны их истинным значениям, но позволяют оценить изменение концентрации электронов в зоне проводимости данных фаз при наличии в них примесей, например кислорода и водорода, концентрации которых зависит от технологии материалов. В таблице 1 в качестве примера приведена схема расшифровки спектра, приведенного на рис.2.

Таблица 1. Схема расшифровки спектра рис.2

№	E, эВ	BaO _(1-x)			Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y		Pd		Pd ₅ Ba	
		Ряд 1	Ряд 2	Ряд 3	Ряд 4	Ряд 5	Ряд 6	Ряд 7	Ряд 8	Ряд 9
-	0	0 surf.			0 surf.		0 surf.		0 surf.	
1	3.49	1 surf.								
2	4.24				1 surf.					
3	4.99		0s.+1v.							
4	5.90					0s.+1v.				
5	7.00	2 surf.					1 surf.			
6	7.77								1 surf.	
7	8.49		1s.+1v.		2 surf.					
8	9.50			0s.+2v.				0s.+1v.		
9	10.57	3 surf.				1s.+1v.				0s.+1v.
10	11.69		2s.+1v.							
11	12.84				3 surf.					
12	13.98	4 surf.		1s.+2v.			2 surf.			
13	14.68					2s.+1v.				
14	15.50		3s.+1v.						2 surf.	
15	16.55				4 surf.			1s.+1v.		
16	17.32	5 surf.		2s.+2v.		3s.+1v.				
17	18.02									1s.+1v.
18	19.00		4s.+1v.							
19	20.03			3s.+2v.						
20	20.99	6 surf.			5 surf.		3 surf.			
21	21.83					4s.+1v.				
22	22.69		5s.+1v.							
23	23.76			4s.+2v.				2s.+1v.	3 surf.	
24	24.96	7 surf.								
25	25.98				6 surf.	5s.+1v.				2s.+1v.

Для каждой регистрируемой фазы в таблице 1 в соответствии с соотношением (3) выделяются несколько рядов плазменных потерь, по которым с использованием соотношений

(4) определяются электронные концентрации в фазах Pd₅Ba и Pd и концентрации кислородных вакансий в фазах BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y. Значения их приведены в таблице 2. При расчете концентрации электронов в фазах Pd₅Ba и Pd значения эффективного заряда и эффективной массы электронов были приняты, как для свободных электронов. Для фаз BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y эти значения были определены нами по методике [7] методом оптического поглощения.

При соотношении рядов 1-3, 3-5, 6-7 и 8-9 соответствующим фазам были учтены следующие обстоятельства. Протекание реакций образования кристаллитов оксида бария по схемам (1) и (2) определяется только термодинамикой процессов, при этом различие значений энергии Гиббса образования фаз BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y будет незначительным из-за малости концентрации палладия, растворенного в кристаллитах оксида бария. Поэтому и концентрации кислородных вакансий в указанных фазах должны быть практически одинаковыми. Электронная концентрация в фазе Pd₅Ba должна быть выше, чем в фазе Pd, так как Pd имеет полностью заполненную d-оболочку, а Ba имеет два s-электрона на внешней оболочке. При этом соотношение значений электропроводности указанных фаз может быть иным из-за различия конфигураций поверхности Ферми в этих фазах, различия длины свободного пробега электронов относительно рассеяния.

Таблица 2. Сводные данные по электронным концентрациям и концентрациям кислородных вакансий в различных образцах

№	Фаза	Параметр	Фаза В	Фаза А	Катодный материал Pd+5% фазы В
1	Pd	$\Delta E_{vol.}$, эВ	9,47	9,66	9,47
		$\Delta E_{surf.}$, эВ	7,06	7,00	7,01
		N_V , м ⁻³	6,51E+28	6,77E+28	6,50E+28
		N_S , м ⁻³	7,24E+28	7,11E+28	7,13E+28
2	Pd ₅ Ba	$\Delta E_{vol.}$, эВ	10,58	10,65	10,58
		$\Delta E_{surf.}$, эВ	7,80	7,84	7,65
		N_V , м ⁻³	8,12E+28	8,23E+28	8,13E+28
		N_S , м ⁻³	8,84E+28	8,93E+28	8,50E+28
3	BaO _(1-x)	$\Delta E_{vol.}$, эВ	5,01	5,32	5,02
		$\Delta E_{surf.}$, эВ	3,51	3,53	3,48
		N_V , м ⁻³	1,762E+25	1,99E+25	1,77E+25
		N_S , м ⁻³	1,73E+25	1,75E+25	1,70E+25
4	Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y	$\Delta E_{vol.}$, эВ	6,35	6,02	6,25
		$\Delta E_{surf.}$, эВ	4,09	4,42	4,00
		N_V , м ⁻³	1,97E+25	1,77E+25	1,91E+25
		N_S , м ⁻³	1,63E+25	1,91E+25	1,57E+25

Величина концентрации кислородных вакансий в фазах BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y, сформировавшихся в палладий-бариевом катоде на этапе его изготовления, меньше концентрации кислородных вакансий в фазе BaO_(1-x), которая, как было показано в работе [7], формируется в металлопористом и скандатном катоде. А это означает [6], что величина σ для Pd-Ba катода должна быть больше, а величина ϕ – меньше, чем указанные параметры для металлопористого или скандатного катодов, что в действительности и наблюдается на практике [2, 5].

Таким образом, результаты исследований позволили установить, что за формирование эмиссионных свойств Pd-Ba катодов ответственны кристаллиты BaO, формирующиеся на этапе изготовления и активирования катода, при этом «поставщиком» кислорода для образования данных кристаллитов являются кристаллиты Pd, особенно те, которые прошли электродуговую переплавку в качестве избыточной фазы при синтезе интерметаллида Pd₅Ba.

Литература

1. Савицкий Е.М., Буров И.В., Литвак Л.Н., Пирогова С.В. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 269 с.
2. Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии) // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2008. Вып. 4 (497). С. 3-22.
3. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. Издание четвертое, переработанное и дополненное // Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
4. Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями // УФН. 1989. Том 158, вып. 3. С. 389-420.
5. Ли И.П. Формирование структуры и физических свойств катодов для разработки малогабаритных магнетронов с безнакальным запуском // Дисс. канд. техн. наук: 01.04.07. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. 123 с.
6. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.
7. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. Физический механизм работы скандатных катодов СВЧ приборов // ЖТФ. 2017. Том 87. Вып. 1. С. 105-115.

Кристаллическая и электронная структура компонентов палладий-бариевых катодных материалов

** В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко, * А.А. Буш, ** Ю.Ю. Лебединский
Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11*

** Москва, Московский технологический университет (МИРЭА), пр. Вернадского, 78*

*** Московская обл., Долгопрудный, Московский физико-технический институт,
Институтский пер., 9*

E-mail: i.li@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

Методом рентгеноструктурного анализа высокого разрешения определены размеры и кристаллографическая ориентация нанокристаллитов фаз Pd и Pd₃Ba в палладий-бариевом катоде. Методом электронной спектроскопии для химического анализа исследованы химическое состояния Ba и Pd в катодном материале и определен фазовый состав материала, в том числе наличие в фазах растворенных микропримесей.

The Crystalline and Electron Structure of the Palladium-Barium Cathode Material Components. V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalenko, A.A. Bush, Yu.Yu. Lebedinsky. By using of high resolution X-ray diffraction method, the dimensions and crystallographic orientation of Pd and Pd₃Ba nanocrystal phases in the Pd-Ba cathodes was investigated. By using of the electron spectroscopy for chemical analysis the chemical states of Ba and Pd in the Pd-Ba cathodes was investigated and the phases and micro impurities content of materials was determined.

Палладий-бариевые катодные материалы представляют собой композицию из порошков палладия и интерметаллида Pd₃Ba с содержанием бария в композиции 0.5-2.0 %. Pd₃Ba получают электродуговой переплавкой бария и палладия в среде аргона с избытком палладия в количестве 5-8 % по отношению к стехиометрии соединения.

Катоды СВЧ приборов формируют либо прессованием и прокаткой композиции «палладий – интерметаллид» в ленту толщиной 200 мкм, которая используется в качестве