

УДК 537.533

Нанокристаллитные фазы в палладий-бариевых катодах СВЧ-приборов

© Авторы, 2018

© ООО «Издательство «Радиотехника», 2018

В.И. Капустин – д.ф.-м.н., профессор, вед. специалист, Технический центр «Базовые технологии ЭВП», АО «Плутон» (Москва); профессор, кафедра наноэлектроники, РТУ МИРЭА (Москва)

E-mail: kapustin@mirea.ru

И.П. Ли – к.т.н., директор, Технический центр «Базовые технологии ЭВП», АО «Плутон» (Москва)

E-mail: i.li@pluton.msk.ru

А.В. Шуманов – зам. директора, Технический центр «Базовые технологии ЭВП», АО «Плутон» (Москва)

E-mail: alexeyshumanov@yandex.ru

С.О. Москаленко – бакалавр, инженер-технолог 1-й кат., Технический центр «Базовые технологии ЭВП», АО «Плутон» (Москва)

E-mail: s.o.mockalenko@gmail.com

Методом рентгеноструктурного анализа высокого разрешения определены размеры и кристаллографическая ориентация нанокристаллитов фаз Pd и Pd₅Ba 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.

Ключевые слова: термоэлектронная эмиссия, материалы катодов, СВЧ-приборы, нанокристаллические фазы, микропримеси.

By using of high resolution X-ray diffraction method, the dimensions and crystallographic orientation of Pd and Pd₅Ba 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.

Keywords: thermoionic emission, cathode materials, microwave devices, nanocrystal phases, micro-impurities.

DOI: 10.18127/j15604128-201805-03

Палладий-бариевые материалы катодов представляют собой композицию из порошка Pd и порошка интерметаллида Pd₅Ba с содержанием бария в композиции 0,5...2,0%. Интерметаллид Pd₅Ba обычно получают электродуговой переплавкой Ba и Pd в среде аргона с избытком палладия в количестве 5...8% по отношению к стехиометрии соединения. При этом катоды магнетронов СВЧ-диапазона длин волн формируют прессованием и последующим спеканием композиции в форме катода электронного прибора, обычно в виде полого цилиндра с внешним диаметром 4...8 мм и высотой 2...4 мм. Рабочая температура катодов лежит в интервале 300...700°C, при этом катод в магнетронах подвергается электронной бомбардировке со средней мощностью 5...15 В/см². В зависимости от типа СВЧ-прибора величина максимального коэффициента вторичной электронной эмиссии σ материала катода должна составлять 2,4...2,9, а величина работы выхода ϕ – 2,3...2,7 эВ.

Эмиссионные свойства и долговечность Pd-Ba катодов, а также их устойчивость к электронной бомбардировке зависят от технологических параметров их изготовления и активирования в приборах. В частности, оптимальным режимом активирования катодов является прогрев в вакууме 10⁻⁷ Па при температуре 1070°C в течение 6...8 ч [1]. 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.

Режимы эксплуатации Pd-Ba катодов в приборах различных типов (температура, средняя и импульсная мощность электронной бомбардировки, энергия бомбардирующих катод электронов) сильно различаются. Поэтому для оптимизации составов и технологий катодов для различных приборов необходимы адекватные физические представления, описывающие механизм формирования эмиссионных центров,

обеспечивающих требуемое сочетание эмиссионных свойств новых фаз, сформировавшихся в катодном материале в результате его активирования. Отметим, что исходные фазы Pd и Pd₅Ba в соответствии с установленными физико-химическими закономерностями эмиссионных свойств чистых металлов и сплавов [2] не могут обеспечить сочетание значений σ и φ , требуемых для катода магнетрона.

В настоящее время распространенными являются представления о «пленочном» механизме работы Pd-Ba катода [3–5]. Согласно данной модели на поверхности катода формируется либо моноатомная пленка бария, либо пленка «слой кислорода – слой бария», которая снижает потенциальный барьер на поверхности катодного материала, уменьшая 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; во-вторых, само существование таких пленок в отсутствие внешнего потока бария при температуре выше 700°C невозможно ввиду испарения бария с поверхности или взаимодействия бария с кислородом из газовой фазы прибора [6]. 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» [7–8].

Цель работы – исследовать роль кислорода в формировании фазы BaO, ответственной за эмиссионные свойства Pd-Ba катодов, направленное на установление физического механизма работы палладий-бариевых катодов.

Методики экспериментальных исследований

С использованием метода электронной микроскопии было установлено, что после активирования Pd-Ba катода при температуре 1000°C в течение 8 ч в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ Па на поверхности катода формируются «бугорки» со средними линейными размерами 0,5...1 мкм, как показано на рис. 1,а. В то же время активирование катода при температуре 900°C не приводит к образованию «бугорков», как показано на рис. 1,б, а сам катод при этом не обладает требуемыми эмиссионными свойствами.

Исследование элементного состава «бугорков» показало, что они содержат барий, палладий и значительное количество кислорода. Это дает основание предположить, что поверхность катодного материала после активирования состоит из фаз Pd и Pd₅Ba, а также фазы BaO. При этом именно кристаллиты оксида бария, содержащие оптимальную концентрацию кислородных вакансий, могут обеспечить требуемые значения σ и φ Pd-Ba катода [9]. Так как вакуум в приборах при активировании катодов высокий, а парциальный состав его невоспроизводим, то кислород из остаточных газов в приборе не может быть источником формирования кристаллитов BaO при активировании катодов.

Поэтому для выяснения механизма работы таких катодов ставились следующие задачи:

исследование размеров и кристаллографической ориентации кристаллитов фаз Pd и Pd₅Ba методом рентгеноструктурного анализа (РСА) высокого разрешения;

исследование химического состояния бария и палладия в катодном материале методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА).

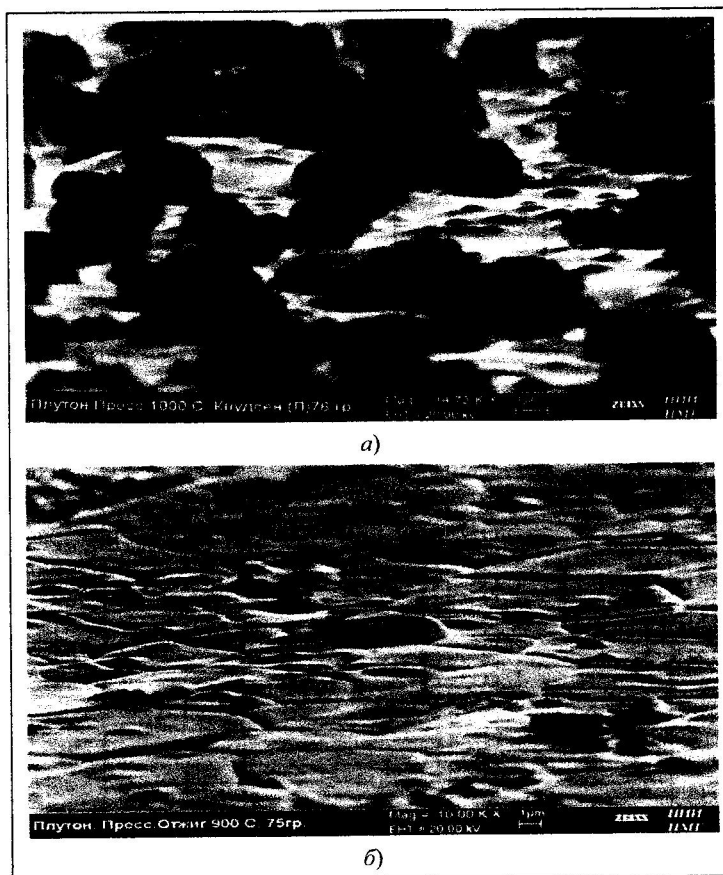


Рис. 1. Структура поверхности Pd-Ba катода после активирования при температуре 1000°C (а) и 900°C (б) в течение 8 ч

Для изготовления образцов 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, причем для изготовления образцов катодов использовали фракцию интерметаллида 20...45 мкм. Исследования в растровом электронном микроскопе показали, что частицы порошков Pd и Pd₅Va состоят из кристаллитов размером 1–3 мкм и менее. Размеры кристаллитов Pd, а также характер и содержание в них примесей зависят от технологических параметров их производства на заводе-изготовителе и от режимов термообработки на этапе изготовления катода. Размеры кристаллитов Pd₅Va, а также характер и содержание в них примесей зависят от скорости охлаждения при кристаллизации, то есть от массы навески при плавке и режима термообработки на этапе изготовления катода.

Размеры кристаллитов Pd и Pd₅Va и значения параметров кристаллических структур исследованы на установке ДРОН-3 с внутренним эталоном, в качестве которого использовали порошок Ge фракции 20...25 мкм, полученный размолотом монокристалла Ge, который добавляли в количестве 20...25% в исследуемые порошки. Все исследования проведены с использованием Cu-Kα1 излучения с длиной волны 1,540598 Å. Положение пиков на рентгеновских спектрах с поправкой на положение пиков эталона позволило определить значения параметров кристаллической решетки кристаллитов Pd и Pd₅Va, а уширение пиков Pd и Pd₅Va с учетом аппаратного уширения пиков эталона – определить размеры кристаллитов по основным кристаллографическим направлениям. Для расчета размеров кристаллитов использовали известное уравнение Шеррера–Селякова:

$$\Delta(2\theta_{hkl}) = \frac{a\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} + b, \tag{1}$$

где L_{hkl} – средний размер частиц, Å; a – коэффициент, близкий к единице (0,94); λ – длина волны рентгеновского излучения; $\Delta(2\theta_{hkl})$ – ширина пиков на половине высоты, рад; θ – угловое положение пика в спектре; b – ширина германиевого пика, приведенного к положению пика исследуемого вещества.

Если перевести значение уширения пиков в градусы, то средний размер частиц порошка будет равен

$$L_{hkl} = \frac{180a\lambda}{\pi(\Delta - b) \cos \theta}. \tag{2}$$

Структуру электронных уровней Pd и Va в образцах исследовали с использованием спектрометра Theta Probe фирмы Thermo Scientific методом ЭСХА с шагом развертки спектров 0,05 эВ. Концентрацию кислородных вакансий в кристаллитах ВаО исследовали методом СХПЭЭ на спектрометре Theta Probe. Обработку результатов исследований проводили с использованием методик, описанных в работе [10]. Образцы для исследований изготавливали прессованием исходных порошковых компонентов в таблетки диаметром 6,7 мм и толщиной 1 мм, после чего таблетки спекали в вакууме при температуре 1100°C в течение 2 ч.

Размеры и кристаллографическая ориентация кристаллитов в Pd и Pd₅Va

На рис. 2,а в качестве примера приведена рентгенограмма фазы Pd₅Va + 8% Pd с навеской при плавке 50 г после размолта слитка и выделения просеиванием фракции порошка 25...45 мкм с до-

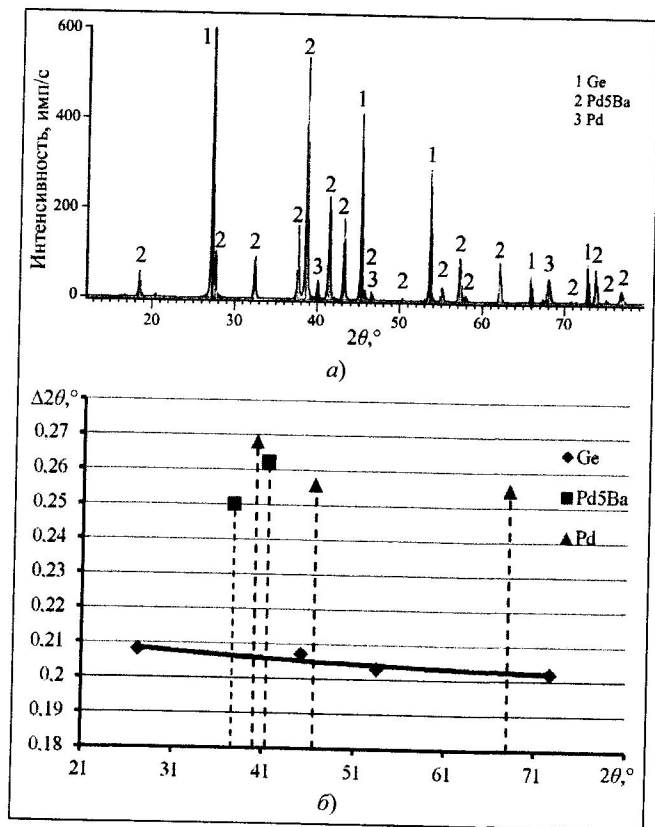


Рис. 2. Рентгенограмма фазы Pd₅Va + 8% Pd (а) и графическое представление уширения пиков (б)

бавлением в качестве эталона порошка Ge фракции 20...25 мкм. На рис. 2,б в качестве примера приведена угловая зависимость уширения пиков фазы Pd₅Va + 8% Pd с навеской при плавке 50 г и добавлением порошка-эталона Ge. Величину уширения пиков фаз Pd и Pd₅Va определяли по расстоянию от значений уширения для каждого пика фаз до кривой, описывающей угловую зависимость уширения пиков Ge, то есть до кривой аппаратного уширения пиков. В табл. 1 приведены данные по параметрам кристаллической структуры Pd и размерам кристаллитов по кристаллографическим направлениям.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры Pd и размеры кристаллитов

Номер образца	Фаза	Параметр ячейки <i>a</i> , Å	Изменение параметра ячейки Δ <i>a</i> , Å	Размер кристаллитов по разным кристаллографическим направлениям (<i>hkl</i>), нм		
				(111)	(002)	(202)
1	Pd, партия 1, исходный	3,8898(8)	-0,0003(2)	360	290	350
2	Pd, партия 1, отжиг	3,8898(1)	-0,0003(9)	680	230	400
3	Pd, партия 2, исходный	3,8899(1)	-0,0002(9)	420	170	145
4	Pd, партия 2, отжиг	3,8898(3)	-0,0003(7)	640	500	660

Палладий имеет простую кубическую решетку с параметром элементарной ячейки для массивного образца *a* = 3,8902 Å по данным базы ICSD. Образцы 1 и 3 соответствуют партиям 1 и 2 порошков Pd, полученным с завода-изготовителя, образцы 2 и 4 – это образцы 1 и 3 после вакуумного отжига при температуре 1000°C в течение 30 мин.

В кубической кристаллической решетке наибольшей плотностью упаковки атомов является плоскость [111], поэтому при кристаллизации таких веществ направлением роста кристаллов является направление (111). Средний размер кристаллитов в образцах 1 и 3 по направлению (111) составляет 390 нм, причем различие этого размера по образцам 1 и 3 не превышает 8%, а различие параметров кристаллической решетки не превышает 5%. Поперечные размеры кристаллитов в исходных материалах различаются в 2 раза, что связано с вариациями параметров технологий их производства. Вакуумный отжиг приводит к увеличению размеров кристаллитов вдоль направления наибольшей плотности упаковки в среднем в 1,7 раза. В других направлениях кристаллиты материала из партии 1 после отжига изменяются мало, а в материале из партии 2 увеличиваются в 2–3 раза, причем различие в размерах кристаллитов в исходных материалах из партии 1 и 2 после отжига уменьшается. При этом отжиг приводит к изменению параметра кристаллической решетки в материалах из партии 1 и 2 в примерно на 25% по отношению к значениям параметров кристаллической решетки до отжига образцов.

В табл. 2 приведены сводные данные по параметрам кристаллической структуры фаз в слитке Pd₅Va + 8%Pd и размеры кристаллитов по кристаллографическим направлениям. Образец А получен переплавкой компонентов с избытком палладия при общей массе навески 50 г, а образец В – переплавкой компонентов с избытком палладия при общей массе навески 100 г. Основное отличие образцов А и В состоит в том, что скорость охлаждения образца В при кристаллизации меньше, чем образца А. Интерметаллид Pd₅Va имеет гексагональную структуру с параметрами решетки *a* = 5,5400 Å, *c* = 4,3300 Å по данным базы ICSD. Плоскостью максимальной упаковки в такой структуре является плоскость [0001], поэтому и рост кристаллов протекает преимущественно по направлению (0001).

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры фаз Pd₅Va + 8%Pd

Фаза	Параметры ячейки		Изменение параметров ячейки		Размер кристаллитов по разным кристаллографическим направлениям (<i>hkl</i>), нм				
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Δ <i>a</i> , Å	Δ <i>c</i> , Å	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)	(111)	(002)	(202)
<i>Образец А: фазы Pd₅Va + 8% Pd, навеска при плавке 50 г</i>									
Pd ₅ Va	5,5016(3)	4,3520(3)	-0,0383(7)	+0,0220(3)	240	195	–	–	–
Pd	3,8901(4)	–	-0,0000(6)	–	–	–	170	235	420
<i>Образец В: фазы Pd₅Va + 8% Pd, навеска при плавке 100 г</i>									
Pd ₅ Va	5,5026(2)	4,3514(2)	-0,0373(8)	+0,0214(2)	2620	290	–	–	–
Pd	3,8905(5)	–	+0,0003(5)	–	–	–	130	160	660

Величина скорости кристаллизации интерметаллида Pd₅Va практически не влияет на размер кристаллитов вдоль направления *a*, однако уменьшение скорости кристаллизации приводит к увеличению размера вдоль направления *c* в 10 раз. Независимо от скорости кристаллизации параметры кристаллической решетки интерметаллида *a* и *c* изменяются разнонаправлено: решетка «сжимается» вдоль направления *a* и «растягивается» вдоль направления *c*.

Параметры кристаллической решетки кристаллитов Pd, образовавшихся после выплавки интерметаллида с избытком Pd, принципиально отличаются от параметров кристаллитов Pd из табл. 1. Размеры кристаллитов Pd после переплавки соизмеримы с размерами кристаллитов исходного Pd и Pd после отжига из табл. 1. При кристаллизации с высокой скоростью охлаждения, как видно для Pd из образца А табл. 2, параметр его кристаллической решетки практически не отличается от параметра решетки для массивного образца Pd, хотя должен был уменьшиться с учетом наноразмерности кристаллитов. Более того, при кристаллизации с более низкой скоростью охлаждения, как видно для Pd из образца В табл. 2, параметр его кристаллической решетки, несмотря на наноразмерность кристаллитов, даже превышает параметр кристаллической решетки для массивного образца Pd.

Химическое состояние Pd и Va в катодном материале

На рис. 3,а приведен участок спектра ЭСХА, относящийся к 3d3 и 3d5 уровням Pd для образца В из табл. 2 с разбиением спектра на гауссовские пики, относящиеся к различным химическим состояниям Pd.

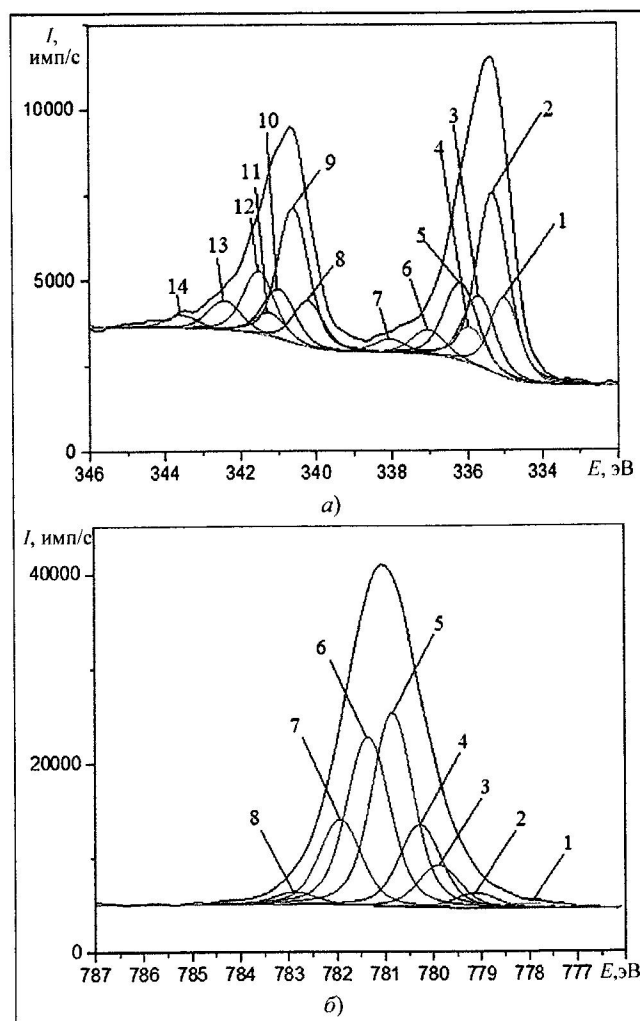


Рис. 3. Спектры ЭСХА состояний Pd (а) и Va (б) в образце В из табл. 2

Пики соответствуют разным состояниям Pd: 1 и 8 – Pd₅Va; 2 и 9 – Pd; 3 и 10 – Pd[O;H]; 4 и 11 – Pd[C]; 5 и 12 – Pd[O]; 6 и 13 – PdO; 7 и 14 – PdO₂. В квадратных скобках у фаз отмечены химические элементы, растворенные в кристаллитах этих фаз и влияющие на химические сдвиги пиков. В табл. 3 приведены сводные данные по химическим состояниям палладия в образцах 1 и 2 из табл. 1 и образцах А и В из табл. 2. Спектры ЭСХА образцов 3 и 4 из табл. 1 принципиально не отличаются от спектров ЭСХА образцов 1 и 2.

Для повышения однозначности расшифровки, в табл. 3 приведены также результаты исследований образца 1 из табл. 1, отожженного в водороде при температуре 600°C в течение 30 мин, а затем в вакууме при температуре 1000°C в течение 1 ч. Востпроизводимость положения гауссовских пиков различных химических состояний Pd в различных образцах составляет 0,02 эВ, ширина всех пиков на половине высоты лежит в интервале 0,95...1,01 эВ.

На рис. 3,б приведен спектр ЭСХА 3d5 уровня Va для образца В. Пики соответствуют разным состояниям Va: 1 – Pd₅Va[Н]; 2 – Va(OH)₂ H₂O; 3 – Pd₅Va[C]; 4 – Pd₅Va[O;H]; 5 – Pd₅Va; 6 – Pd₅Va[O]; 7 – VaO_(1-x); 8 – Va_(1-y)O_(1-x)Pd_y. В табл. 4 приведены данные по химическим состояниям Va в образцах А и В, а также в катодных материалах, изготовленных из порошка палладия партии 1 и фаз А и В прессованием и спеканием в вакууме при 1050°C в течение 2 ч.

Таблица 3. Сводные данные по химическим состояниям Pd в различных образцах

№ п/п	Фаза	Pd №1, табл. 1			Pd ₅ Ba + 8%Pd, табл. 2	
		Исходный	Отжиг в вакууме	Отжиг в H ₂ и в вакууме	Образец А	Образец В
		E, эВ / I, отн. ед.	E, эВ / I, отн. ед.	E, эВ / I, отн. ед.	E, эВ / I, отн. ед.	E, эВ / I, отн. ед.
1	Pd ₅ Ba[H]	- / -	- / -	- / -	334,90 / 360	334,90 / 695
2	Pd ₅ Ba	- / -	- / -	- / -	335,07 / 2061	335,06 / 1701
3	Pd[H]	- / -	- / -	333,69 / 88	333,73 / 40	333,69 / 30
4	Pd	335,29 / 8009	335,30 / 6526	335,24 / 4687	335,30 / 5937	335,30 / 3773
5	Pd[O, H]	- / -	- / -	335,63 / 2421	335,65 / 2111	335,64 / 1897
6	Pd[C]	335,89 / 653	335,88 / 571	335,89 / 431	335,91 / 1402	335,91 / 716
7	Pd[O]	336,14 / 3191	336,15 / 2044	336,15 / 2402	336,16 / 2852	336,16 / 1926
8	PdO	337,03 / 2179	337,02 / 533	337,02 / 949	337,03 / 875	337,03 / 823
9	PdO ₂	337,90 / 591	337,91 / 538	337,90 / 427	337,91 / 513	337,92 / 346
10	PdCl ₂	338,58 / 263	338,58 / 208	338,58 / 157	- / -	- / -

Таблица 4. Сводные данные по химическим состояниям Ba в различных образцах

№	Фаза	Фаза В, E, эВ/I, отн. ед.	Фаза А, E, эВ/I, отн. ед.	Катодный материал Pd + 5% фазы В, E, эВ/I, отн. ед.	Катодный материал Pd + 5% фазы А, E, эВ/I, отн. ед.
1	Pd ₅ Ba[H]	778,03 / 627	778,02 / 398	778,03 / 327	778,05 / 245
2	Ba(OH) ₂ ·H ₂ O	779,12 / 1930	779,12 / 1825	779,12 / 1817	779,13 / 1796
3	Pd ₅ Ba[C]	779,88 / 5384	779,89 / 3476	779,77 / 4752	779,78 / 5187
4	Pd ₅ Ba[O, H]	780,27 / 10467	780,28 / 11468	780,26 / 8884	780,29 / 8547
5	Pd ₅ Ba	780,84 / 24314	780,86 / 20738	780,84 / 4462	780,83 / 4387
6	Pd ₅ Ba[O]	781,35 / 22111	781,37 / 18937	781,35 / 786	781,35 / 1128
7	BaO _(1-x)	781,93 / 10748	781,96 / 12297	781,93 / 379	781,96 / 380
8	Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y	782,87 / 1566	782,86 / 1789	-	-

Сдвиги электронных уровней элементов зависят от химического окружения элемента, в частности, от величины электронного сродства окружающих атомов. Поэтому расшифровку химических состояний Pd и Ba в образцах материалов проводили с учетом известных значений электронного сродства χ элементов: $\chi = 0,56$ эВ для Pd; $\chi = 0,75$ эВ для H; $\chi = 1,27$ эВ для C; $\chi = 1,46$ эВ для O; $\chi = 3,62$ эВ для Cl; $\chi = 0$ эВ для Ba. Воспроизводимость положения гауссовских пиков различных химических состояний Ba в различных образцах составляет 0,02 эВ, ширина всех пиков на половине высоты лежит в интервале 0,95...1,01 эВ. Отметим, что ширина пиков Ba в оксидных системах (металлопористые, скандатные, оксидные катоды) составляет ≈ 2 эВ из-за поляризации и зарядки поверхности диэлектриков [10].

На рис. 3,б и в табл. 4 фаза BaO_(1-x) – кристаллиты BaO, содержащие кислородные вакансии, фаза Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y – кристаллиты BaO, содержащие кислородные вакансии и растворенные атомы Pd. Отметим, что ввиду малого содержания фазы Pd₅Ba в катодных материалах чувствительности метода ЭСХА недостаточно для регистрации в них кристаллитов Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y на фоне шумов (два правых нижних столбца табл. 4). У пиков 1, 3, 4 и 6 табл. 4 в квадратных скобках указаны элементы, растворенные в кристаллитах фазы Pd₅Ba.

На рис. 4 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 $x = \{Pd[O] + Pd[H, O]\} / Pd$. Экспе-

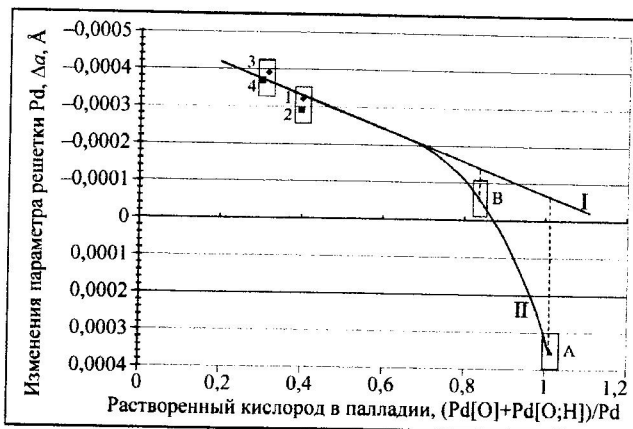


Рис. 4. Корреляционная диаграмма в координатах $y = \Delta a$; $x = \{Pd[O] + Pd[H, O]\} / Pd$

риментальные точки 1–4 на рис. 4 соответствуют образцам 1–4 табл. 1, а экспериментальные точки А и В – фазам Pd из образцов А и В табл. 2. 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 и кислорода, и водорода. Прямоугольники на рис. 4 отражают области погрешностей.

Анализ результатов рис. 4 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 оксида бария 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 (3) и (4). 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 методом ЭСХА.

- Результаты исследований позволили сформулировать «кристаллитную» модель работы Pd-Ва катодов СВЧ-приборов, которая принципиально отличается от известной «пленочной» модели работы таких катодов. Суть модели состоит в следующем:

компоненты Pd-Ва катодов имеют нанокристаллитную структуру, при этом размеры кристаллитов по различным кристаллографическим направлениям могут сильно различаться и зависят от технологической предыстории материалов;

технологическая предыстория определяет и значения параметров кристаллической структуры нанокристаллитов, которые зависят также от типа и концентрации растворенных в них микропримесей;

диффузионная подвижность микропримесей (С, О, Н), а также компонентов катодного материала (Ва, Pd), зависящая от размеров и параметров решетки нанокристаллитов по кристаллографическим направлениям, определяет эффективность формирования новых фаз на этапе активирования катода, которые, в свою очередь, определяют его эмиссионные свойства;

эмиссионные свойства Pd-Ва катодов определяют кристаллиты фазы ВаО_(1-x) и фазы Ва_(1-y)О_(1-x)Pd_y, содержащие кислородные вакансии и формирующиеся на этапе изготовления и активирования катода, при этом «поставщиком» кислорода для образования данных кристаллитов являются кристаллиты Pd, преимущественно те, которые прошли электродуговую переплавку в качестве избыточной фазы при синтезе интерметаллида Pd₅Ba, а «поставщиком» бария являются кристаллиты фазы Pd₅Ba.

Литература

1. 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.
2. Савицкий Е.М., Буров И.В., Литвак Л.Н., Пирогова С.В. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука. 1978. 269 с.
3. 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. № 4 (497). С. 3–22.
4. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. № 4(519). С. 187–190.
5. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды (К истории их создания на ФГУП «НПП «Исток» // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. № 1(509). С. 5–25.
6. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. Изд. 4-е, перераб. и доп. Киев: Наукова думка. 1981. 340 с.
7. Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. Электронно-стимулированная десорбция атомов редкоземельных металлов // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 945–952.
8. Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А. Электронно-стимулированная десорбция атомов натрия с вольфрама, покрытого пленкой германия // ФТТ. 2007. Т. 49. № 5. С. 940–944.

9. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
10. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. Физический механизм работы скандатных катодов СВЧ-приборов // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 1. С. 105–115.

Поступила 31 мая 2018 г.

The nanocrystal phases in a palladium-barium cathodes of the microwave devices

© Authors, 2018

© Radiotekhnika, 2018

V.I. Kapustin – Dr.Sc.(Phys.-Math.), Professor, Leading Specialist, Technical Center «Basic Technologies of EVD», JSC «Pluton» (Moscow); Professor, Department of Nanoelectronics, RTU MIREA (Moscow)

E-mail: kapustin@mirea.ru

I.P. Li – Ph.D.(Eng.), Director, Technical Center «Basic Technologies of EVD», JSC «Pluton» (Moscow)

E-mail: i.li@pluton.msk.ru

A.V. Shumanov – Deputy Director, Technical Center «Basic Technologies of EVD», JSC «Pluton» (Moscow)

E-mail: alexeyshumanov@yandex.ru

S.O. Moskalenko – Bachelor, Process Engineer of the 1st category, Technical Center «Basic Technologies of EVD», JSC «Pluton» (Moscow)

E-mail: s.o.mockalenko@gmail.com

Palladium-barium cathode materials are a composition of Pd powder and Pd₅Ba intermetallide powder with a barium content in the composition of 0.5–2.0%. The emission properties and durability of Pd-Ba cathodes, as well as their resistance to electron bombardment, depend on the technological parameters of their manufacture and activation in the instruments. At present, the notion of a «film» mechanism for the operation of the Pd-Ba cathode is widespread. However, this model does not agree with the known experimental data on the regularities of the formation of the emission properties of such cathodes.

The aim of the work is to study the role of oxygen in the formation of the BaO phase, which is responsible for the emission properties of Pd-Ba cathodes, aimed at establishing the physical mechanism of the operation of palladium-barium cathodes. Therefore, in order to elucidate the mechanism of operation of such cathodes, the research tasks were: to study the dimensions and crystallographic orientation of Pd and Pd₅Ba phase crystallites by X-ray diffraction analysis of high resolution; investigation of the chemical state of barium and palladium in a cathode material by electron spectroscopy for chemical analysis (ESA).

The results of the investigations made it possible to formulate a «crystallite» model for the operation of Pd-Ba cathodes of microwave devices, which is fundamentally different from the known «film» model for the operation of such cathodes. The essence of the model is as follows: the components of Pd-Ba cathodes have a nanocrystallite structure, while the crystallite sizes along different crystallographic directions can vary greatly and depend on the technological background of materials; technological background determines the values of the parameters of the crystal structure of nanocrystallites, which also depend on the type and concentration of microimpurities dissolved in them; the diffusion mobility of microimpurities (C, O, H), as well as components of the cathode material (Ba, Pd), depending on the dimensions and lattice parameters of nanocrystallites along the crystallographic directions, determines the efficiency of the formation of new phases during the activation of the cathode, which, in their turn, determine its emission properties; the emission properties of Pd-Ba cathodes determine the crystallites of the BaO_(1-x) phase and Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y phases containing oxygen vacancies and forming at the stage of cathode production and activation, while the «supplier» of oxygen for the production of crystalline data, Pd crystallites are predominantly those that have undergone arc melting as an excess phase in the synthesis of the Pd₅Ba intermetallide, and the barium suppliers are the crystallites of the Pd₅Ba phase.

References

1. Li I.P. Formirovanie struktury i fizicheskix svojstv katodov dlya razrabotki malogabaritny'x magnetronov s beznakal'ny'm zapuskom. Diss. ... kand. texn. nauk: 01.04.07. M.: MGТУ im. N.E. Baumana. 2012. 123 s.
2. Saviczkiy E.M., Burov I.V., Litvak L.N., Pirogova S.V. E'lektricheskie i e'missionny'e svojstva splavov. M.: Nauka. 1978. 269 s.
3. Dyubua B.Ch., Kultashev O.K., Polivnikova O.V. E'missionnaya e'lektronika, nanotexnologiya, sinergetika (k istorii idej v katodnoj texnologii) // E'lektronnaya texnika. Ser. 1. SVCh-texnika. 2008. № 4 (497). S. 3–22.
4. Dyubua B.Ch., Polivnikova O.V. O nekotory'x osobennostyax i problemax sovremenny'x e'ffektivny'x katodov // E'lektronnaya texnika. Ser. 1. SVCh-texnika. 2013. № 4(519). S. 187–190.
5. Dyubua B.Ch., Korolev A.N. Sovremennyye e'ffektivny'e katody' (K istorii ix sozdaniya na FGUP «NPP «Istok» // E'lektronnaya texnika. Ser. 1. SVCh-texnika. 2011. № 1(509). S. 5–25.
6. Fomenko V.S. E'missionny'e svojstva materialov: spravochnik. Izd. 4-e, pererab. i dop. Kiev: Naukova dumka. 1981. 340 s.
7. Ageev V.N., Kuznecov Yu.A., Potexina N.D. E'lektronno-stimulirovannaya desorbciya atomov redkozemel'ny'x metallov // FTT. 2004. T. 46. № 5. S. 945–952.
8. Ageev V.N., Kuznecov Yu.A. E'lektronno-stimulirovannaya desorbciya atomov natriya s vol'frama, pokry'togo plenkoj germaniya // FTT. 2007. T. 49. № 5. S. 940–944.
9. Kapustin V.I. Fiziko-ximicheskie osnovy' sozdaniya mnogokomponentny'x oksidsoderzhashhix katodny'x materialov // Perspektivny'e materialy'. 2000. № 2. S. 5–17.
10. Kapustin V.I., Li I.P., Shumanov A.V., Lebedinskij Yu.Yu., Zablocki A.V. Fizicheskij mexanizm raboty' skandatny'x katodov SVCh-pribov // ZhTF. 2017. T. 87. № 1. S. 105–115.