

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КАТОДОВ СВЧ ПРИБОРОВ**

## **OBTAINING AND INVESTIGATION OF METAL OXIDE MATERIAL FOR CATHODES OF MICROWAVE DEVICES**

**Н.Е. Кожевникова, В.И. Капустин<sup>1</sup>, И.П. Ли** / ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

**N.E. Kozhevnikova, V.I. Kapustin<sup>1</sup>, I.P. Li**

АО «Плутон», Москва.

<sup>1</sup>МИРЭА-Российский технологический университет, Москва.

*Разработана технология нанесения нанопорошка никеля на частицы тройного карбоната бария-стронция-кальция различных марок. С использованием метода рентгенофазового анализа получены рентгенограммы образцов тройного карбоната бария-стронция-кальция различных марок и рассчитаны размеры кристаллитов для каждого образца. С использованием метода растровой электронной микроскопии исследованы полученные металлооксидные материалы.*

*A technology has been developed for applying nickel nanopowder to particles of triple barium-strontium-calcium carbonate of various grades. X-ray diffraction patterns of samples of barium-strontium-calcium ternary carbonate of various grades were obtained using the method of X-ray phase analysis and the sizes of crystallites for each sample were calculated. Using the method of scanning electron microscopy, the resulting metaloxide materials were studied.*

*Ключевые слова: наноматериалы, катодные материалы, рентгенофазовый анализ.*

*Key words: nanomaterials, cathode materials, X-ray phase analysis.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Оксидные катоды электровакуумных приборов сочетают в себе эффективность, долговечность, работу при относительно небольших температурах и сравнительно небольшую стоимость. Одним из направлений улучшения оксидных катодов является металлизация. Металлизация позволяет повысить электропроводность и теплопроводность, так же микропримеси d-элементов - W, Re, Ni, Pd, Os - в кристаллитах ВаО приводят к снижению потенциального барьера на поверхности кристаллитов и к

снижению работы выхода катода [1]. Это позволяет обеспечить отбор повышенных плотностей тока [2]. Получение металлизированных оксидных покрытий должно быть технологически несложно и, на сколько это возможно, не дорого. Из всех d-элементов под эти требования больше всего подходит никель. Существует множество разработок технологий введения Ni в оксидную суспензию, для последующего покрытия ею катода, в том числе вариантов металооксидных катодов с высокодисперсной металлизацией [3-7]. Во всех этих технологиях частицы никеля наносятся на карбонаты косвенным путем (истирание металлических шаров, пропитка карбонатов различными растворимыми солями никеля с последующим их разложением до оксидов и восстановлением до металлического никеля и т.п.).

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Авторами впервые используется прямое нанесение частиц нано-никеля на частицы тройных карбонатов бария-стронция-кальция различных марок. Уникальные свойства наночастиц позволяют уменьшить количество операций и трудоемкость для получения однородного металлизированного оксидного материала. К тому же точно известны химический состав, форма и размер, используемых наночастиц, что делает технологию более стабильной и контролируемой.

Целью работы была разработка режима получения однородного металооксидного материала с высокодисперсной металлизацией нанопорошком никеля для изготовления суспензии в органических растворителях.

В качестве материалов использовали:

1. Нанопорошок никеля разработан компанией ООО «Передовые порошковые технологии», Россия, получен методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона и упакован в стеклянные ампулы в инертной атмосфере. Порошок содержит не менее 99,8 % масс. металлического никеля. Элементный состав материала: Ni = 99,758%, Mg = 0,041%, Al = 0,058%, Si = 0,049%, S = 0,005%, Ti = 0,010% Fe = 0,047%, Co = 0,032%. Химический состав определялся производителем путем электроннозондового микроанализа при  $Z > 10$  и пороге чувствительности 0,1-0,05 % отн., при этом в порошке не обнаружено примесей. Кислород не обнаружен при 20 измерениях с порогом чувствительности  $\geq 0,5\%$  масс. Содержание кислорода, определенное при импульсом восстановительном плавлении в потоке инертного газа (гелий) с использованием эталона - стали с 0.172 % масс. кислорода, составило 0.6% масс. Форма отдельных частиц сферическая. Частицы в порошке агломерированы с размерами агломератов до 10 мкм. Среднеарифметический размер частиц 70-80 нм.

2. Тройные карбонаты бария-стронция-кальция марок КТА 1-5, КТА 1-6 по ОСТ 11 ОДО.028.002-76 (КТА – карбонат тройной аммоний осажденный - triple carbonate precipitated with ammonium salt - ТСА) и мелкодисперсный тройной карбонат бария-стронция-кальция. Основной химический состав всех образцов тройных карбонатов  $BaCO_3$ - $SrCO_3$ - $CaCO_3$  представляет соотношение 50.5%-43.5%-6%. Средний размер зерна, измеряемый по методу газопроницаемости Козени-Кармана на приборах серии ПСХ для марки КТА 1-5 равен 2,3 мкм, для марки КТА 1-6 равен 1,9 мкм, для мелкодисперсного тройного карбоната бария-стронция-кальция равен 0,5 мкм (далее КТА 0,5мкм).

С помощью рентгенофазового анализа были получены рентгенограммы образцов тройных карбонатов рис.1. Для учёта поправок был введён Ge как эталонный образец.

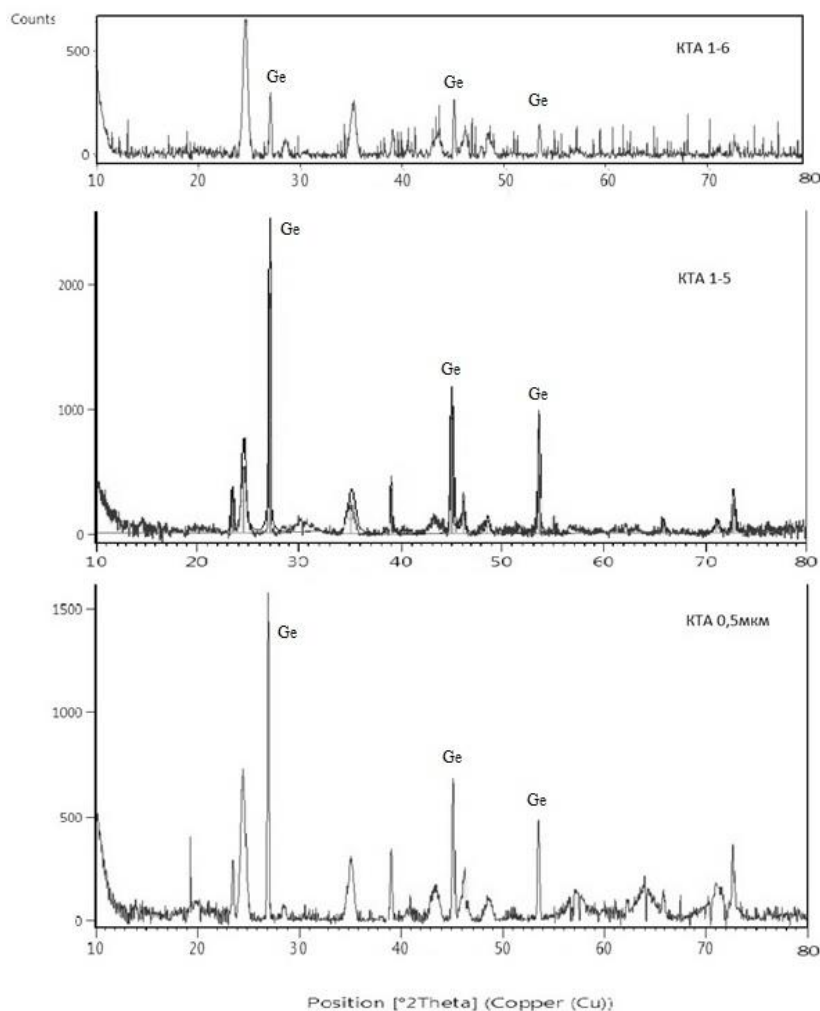


Рис.1. Рентгенограммы образцов тройных карбонатов марок КТА 1-5, КТА 1-6 и КТА 0,5мкм.

Fig.1. X-ray patterns of samples of triple carbonates grades TCA 1-5, TCA 1-6 and TCA 0.5  $\mu$ m.

По полученным экспериментальным данным используя формулу Шерера-Селякова были рассчитаны размеры кристаллитов для каждого образца тройного карбоната представленные в таблице 1.

Таблица 1.

Расчет размеров кристаллитов по направлению для карбонатов марок КТА 1-5, КТА 1-6 и КТА 0,5мкм.

Calculation of crystallite sizes in direction for carbonates grades TCA 1-5, TCA 1-6 and TCA 0.5  $\mu\text{m}$ .

Фаза	Параметры ячейки, Å	Изменение параметров ячейки, Å	Индекс направления (hkl)	Размеры кристаллитов по направлению, нм
КТА 1-6	a = 17.5771(3) b = 17.5771(3) c = 6.2635(4)	$\Delta a = -0.0112(5)$ $\Delta b = -0.0112(5)$ $\Delta c = 0.0029(5)$	221	12,3
			600	12,9
			103	17,5
			342	20
			612	110,1
КТА 1-5	a = 8.649(1) b = 8.649(1) c = 6.076(6)	$\Delta a = -0.0111(5)$ $\Delta b = -0.0111(5)$ $\Delta c = 0.0045(5)$	200	43,6
			111	13,5
			121	7,2
			122	16,5
			103	45,7
КТА 0,5 мкм	a = 8.630(8) b = 8.630(8) c = 6.091(1)	$\Delta a = -0.0120(5)$ $\Delta b = -0.0120(5)$ $\Delta c = 0.0054(5)$	200	39,9
			111	16,1
			121	12,8
			310	12,4
			103	31,9

Зерна тройных карбонатов представляют собой сдвоенные сфероиды. Во всех образцах каждый сфероид состоит из отдельных удлиненных кристаллов, расположенных радиально около одного центра. Каждый кристалл в свою очередь состоит из кристаллитов рис. 2А, размер которых был установлен при помощи рентгеноструктурного анализа.

Из полученных данных следует, что кристаллиты тройных карбонатов имеют размеры в диапазоне 7,2 – 110,1 нм. Поскольку кристаллиты тройных карбонатов имеют размер сопоставимый с размерами частиц наноникеля среднеарифметический размер которых 70-80 нм можно предположить, что осаждение частиц нанопорошка никеля на частицы тройного карбоната будет происходить за счет создания упорядочивающего дипольного момента на поверхности во время ультразвуковой обработки. Также можно предположить, что частицы наноникеля не только образуют покрытие зерна тройного карбоната, но и проникают между кристаллитами внешнего слоя рис.2Б.

Композитный металлооксидный материал для всех образцов тройных карбонатов получали путем нанесения активированных частиц нанопорошка никеля на частицы

тройного карбоната путем осаждения в среде абсолютного спирта с использованием ультразвука (35 кГц) и механического перемешивания при нагревании суспензии до 60°C в течении 1 часа. Для выявления повторяемости результата процесс воспроизводили не менее трех раз. При изменении технологического режима вместо однородного металлооксидного материала получали три слоя состоящие из металлооксидного материала, чистого тройного карбоната и слоя наноникеля. Активация частиц наноникеля проводилась в среде абсолютного спирта в температурном интервале 40-50°C в течении 30 минут в ультразвуковой ванне при 35 кГц.

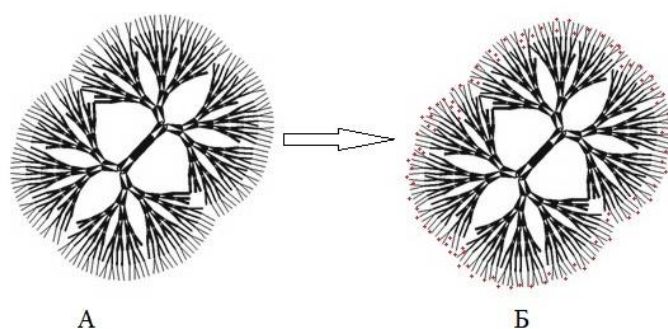


Рис.2. А - Морфология зерна тройных карбонатов; Б – покрытие зерна наноникелем.  
Fig. 2. A - Grain morphology of triple carbonates; B - grain coating with nanonickel.

На снимках с растрового электронного микроскопа (Рис.3А-В) видно, что не все агломераты частиц nano никеля были разбиты до отдельных частиц. Агрегаты частиц наноникеля имеют размер порядка 1-3 мкм что меньше, чем размер агломератов равный 10 мкм, но эффективнее будут работать частицы, имеющие размер менее 0,1 мкм. Поэтому активации частиц наноникеля следует уделять особое внимание.

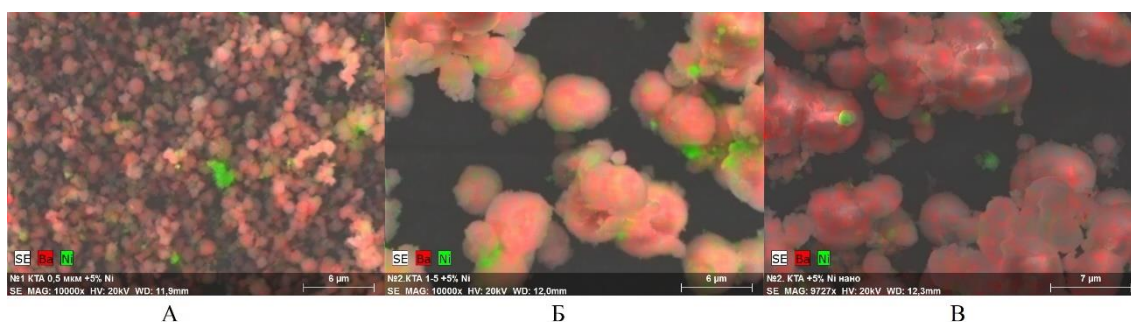


Рис.3 Композитные металлооксидные материалы с 5% содержанием частиц nano Ni при увеличении 10000. А - КТА 0,5мкм + 5% Ni; Б - КТА 1-5 + 5% Ni; В - КТА 1-6 + 5% Ni;

Fig.3 Composite metaloxide materials with 5% content of nano Ni particles at a magnification of 10000. A - TCA 0.5 μm + 5% Ni; B - TCA 1-5 + 5% Ni; B - TCA 1-6 + 5% Ni;

При этом полученный металлооксидный материал является достаточно однородным, что особенно хорошо видно по перекрытию красного и зеленого цвета на снимках 3А и 3В, и стабильным. Полученный металлооксидный материал высушивался, растирался и использовался для приготовления суспензии. В суспензии материал так же оставался однородным.

## **ВЫВОДЫ**

Из полученных результатов следует, что разработанная технология получения композитного металлооксидного материала тройного карбоната бария-стронция-кальция, металлизированного нанопорошком никеля, является стабильной благодаря известным химическому составу материалов, форме и размеру используемых наночастиц. Так же контроль материалов легко проводить с помощью растрового микроскопа и рентгенофазового анализа. Средние размеры кристаллитов всех образцов тройных карбонатов, использованных для получения композитного металлооксидного материала, имеют нанометровый размер, что необходимо для последующего формирования нанокристаллов оксида бария при активировании катодов.

## **Литература**

1. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О., Залялиев Р.Р., Кожевникова Н.Е. Влияние микропримесей D-элементов на электронную структуру кристаллитов оксида бария в катодах СВЧ-приборов. Письма в Журнал технической физики. 2020. Т. 46. № 3. С. 6-9.
2. Киселев А.Б. Физические основы создания, конструирования и применения оксидных катодов с высокодисперсными металлическими включениями дис. Д.т.н. защищена 17.07.2002 утверждена 15.11.2002
3. Пархоменко В.С., Восгров Г.А., Чистяков М.А. "Р и Э".8.1046.(1958).
4. Японский патент, кл. 99A11 №3677.
5. Пикус Г.Я., Шнюков В.Ф. Влияние примеси никеля в оксид- ном слое на физико-химические свойства оксидного катода - Радиотехника и электроника, 1965, т. 10, вып.1, с. 124-132.58. "Bell Labs Rec." 43.11.460.(1965).59. "Electronics." 38.26.55.(1965).
6. Отчет НИО ЛТИ им.Ленсовета по теме N 1847/ Руководитель работы Лавров И.С.- N ГР 32915- Ленинград, 1962.
7. Александров Е.М. Химическая металлизация оксидного слоя и влияние её на свойства оксидного катода. Дис.канд.техн. наук. -Иваново, 1969.