

УДК 621.385.6

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКСИДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КАТОДОВ СВЧ ПРИБОРОВ

Капустин В.И.

Институт перспективных технологий и
индустриального программирования
Кафедра наноэлектроники
РТУ МИРЭА
Москва, Россия
kapustin@mirea.ru

Худайгулова Э.Ф.

Физический факультет
МГУ
Москва, Россия
hudaygulovaelya@gmail.com

Ли И.П.

Технический центр «базовые технологии ЭВП»
АО «Плутон»
Москва, Россия
i.li@pluton.msk.ru

Кожевникова Н.Е.

Технический центр «базовые технологии ЭВП»
АО «Плутон»
Москва, Россия
azariia@bk.ru

Аннотация - Разработана технология нанесения нанопорошка никеля на частицы тройного карбоната бария-стронция кальция. С помощью рентгенофазового анализа получены рентгенограммы образцов. Рассчитаны размеры кристаллитов для каждого образца.

Ключевые слова - наноматериалы, катодные материалы, рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Радиоэлектронные системы и комплексы определяют уровень многих областей современного общества, от бытовой сферы до науки, медицины, образования, производства и военной сферы. Но развитие не должно останавливаться. Так в работе Киселева А.Б. сказано: «Для развития современной радиотехники, радиолокации, автоматики и телемеханики, связи и других областей техники необходимо улучшать выходные параметры электронных приборов и, прежде всего, повышать их выходную мощность, осваивать миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны длин волн, проводить миниатюризацию приборов и устройств и обеспечивать их высокую надежность и долговечность. Каждый электровакуумный и газоразрядный прибор выполняет предназначенные ему функции по управлению и преобразованию электронных потоков, но для каждого прибора необходим источник электронов – катод» [1]. 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 BaO приводят к снижению потенциального барьера на поверхности кристаллитов и к снижению работы выхода катода [2]. Это позволяет обеспечить отбор повышенных плотностей тока [1]. 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 металлооксидных 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.).

I. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Авторами впервые используется прямое нанесение частиц наноникеля на частицы тройных карбонатов бария-стронция-кальция. 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 металлооксидного материала с высокодисперсной металлизацией тройного карбоната бария-стронция-кальция нанопорошком никеля с целью дальнейшего изготовления не расслаивающейся суспензии в органических растворителях.

В качестве материалов использовали:

1. Нанопорошок никеля химическая формула: Ni. Нанопорошок получен методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона и упакован в стеклянные ампулы в инертной атмосфере. Разработан компанией ООО «Передовые порошковые технологии», Россия. Соответствует ТУ 1791-003-36280340-2008. Форма отдельных частиц сферическая. Частицы в порошке агломерированы с размерами агломератов до 10 мкм. Среднеарифметический размер частиц 70-80 нм.

2. Тройной карбонат бария-стронция-кальция марки КТА 1-6 химического состава $BaCO_3-SrCO_3-CaCO_3$ 50.5%-43.5%-6% представляющий собой частицы сферической формы со средним размером 1,8 мкм, состоящие из нанокристаллитов (таблица I).

Композитный металлооксидный материалы получали путем нанесения активированных частиц нанопорошка никеля на частицы тройного карбоната путем осаждения в среде абсолютного спирта с использованием ультразвука и механического перемешивания. Активация частиц наноникеля проводилась в среде абсолютного спирта в температурном интервале 40-50°C в течении 30 минут в ультразвуковой ванне при 35 кГц. Осаждение частиц нанопорошка никеля на частицы тройного карбоната происходит за счет создания упорядочивающего дипольного момента. Для выявления повторяемости результата процесс получения металлизированного оксидного материала повторяли не менее трех раз. При изменении технологии вместо однородного металлооксидного материала получали три слоя состоящие из металлооксидного материала, чистого тройного карбоната и слоя наноникеля.

С помощью рентгенофазового анализа были получены рентгенограммы образцов «Рис.1». Для учёта поправок был введён Ge как эталонный образец.

При анализе рентгенограмм было замечено, что ширина пиков превосходит ширину эталонного Ge в несколько раз. Причиной такого уширения может быть, как наноразмеры зерён изучаемого вещества, так и аморфизация. Поэтому для образцов были рассчитаны размеры кристаллитов для разных кристаллографических направлений «таблицы 1-2».

Расчет проводился по формуле Селюкова-Шеррера (1):

$$L = k\lambda / \Delta \cos\theta \quad (1)$$

где L – размер кристаллитов, k – коэффициент зависящий от формы частиц ($k \approx 1$), λ – длина волны излучения, Δ – полная ширина на половине высоты рефлексов в радианах, $\cos\theta$ – угол на котором находится рефлекс в радианах.

Рис. 1. Рентгенограммы образцов тройного карбоната бария-стронция-кальция и металлооксидного материала (тройного карбоната, покрытого наноникелем).

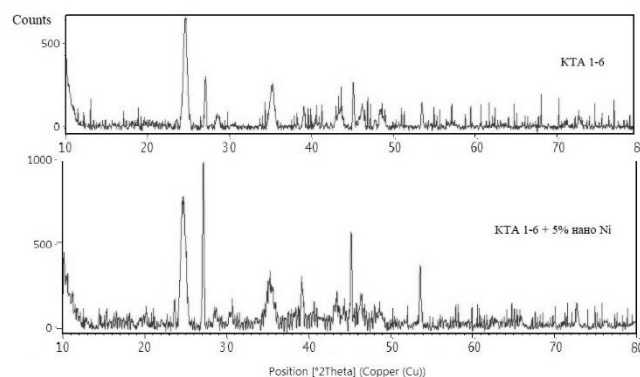


ТАБЛИЦА I. РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ДЛЯ ОБРАЗЦА КТА1-6

Фаза	параметры			
	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

ТАБЛИЦА II. РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ДЛЯ ОБРАЗЦА КТА1-6+5% Ni

Фаза	параметры			
	Параметры ячейки, Å	Изменение параметров ячейки, Å	Индекс направления (hkl)	Размеры кристаллитов по направлению, нм
КТА1-6 + 5% Ni	a = 17.5478(3) b = 17.5478(3) c = 6.2664(4)	$\Delta a = -0.0235(5)$ $\Delta b = -0.0235(5)$ $\Delta c = -0.0129(5)$	221	13,2
			600	32,9
			142	71
			441	151,2
			342	42,3

Полученный металлооксидный материал высушивался, растирался и использовался для приготовления суспензии. В суспензии материал так же оставался однородным.

II. Выводы

Из полученных результатов следует, что разработанная технология получения композитного металлооксидного материала тройного карбоната бария-стронция-кальция, металлизированного нанопорошком никеля, является

стабильной. Так же контроль материалов легко проводить с помощью рентгенофазового анализа. Средние размеры частиц композитных металлооксидных материалов имеют нанометровый размер, что необходимо для последующего формирования нанокристаллов оксида бария при активировании катодов.

Список литературы

- [1] 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
- [2] 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.
- [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 оксидном 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..

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING METAL OXIDE MATERIAL FOR CATHODES OF MICROWAVE DEVICES

Kapustin V.I.

Institute of Advanced Technologies and Industrial
Programming
Department of Nanoelectronics
RTU MIREA
Moscow, Russia
kapustin@mirea.ru

Khudaigulova E.F.

Faculty of Physics
Moscow State University
Moscow, Russia
hudaygulovaelya@gmail.com

Lee I.P.

Technical Center "Basic EVP Technologies"
JSC "Pluton"
Moscow, Russia
i.li@pluton.msk.ru

Kozhevnikova N.E.

Technical Center "Basic EVP Technologies"
JSC "Pluton"
Moscow, Russia
azariia@bk.ru

Abstract – A technology has been developed for applying nickel nanopowder to particles of triple barium-strontium calcium carbonate. X-ray diffraction patterns of the samples were obtained using X-ray phase analysis. The sizes of crystallites for each sample were calculated.

Keywords – nanomaterials, cathode materials, X-ray phase analysis.