

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ТРОЙНЫХ КАРБОНАТОВ БАРИЯ-КАЛЬЦИЯ-СТРОНЦИЯ С НЕРАВНОВЕСНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ ДЛЯ КАТОДОВ СВЧ ПРИБОРОВ

Капустин В.И.
Российский технологический университет
Институт перспективных технологий и
индустриального программирования
Кафедра наноэлектроники
РТУ МИРЭА
Москва, Россия
kapustin@mirea.ru

Ли И.П.
Технический центр «Базовые технологии ЭВП»
АО «Плутон»
Москва, Россия
ork@pluton.msk.ru

Худайгулова Э.Ф.
Российский технологический университет
Институт перспективных технологий и
индустриального программирования
Кафедра наноэлектроники
РТУ МИРЭА
Москва, Россия

Кожевникова Н.Е.
Технический центр «Базовые технологии ЭВП»
АО «Плутон»
Москва, Россия

Аннотация — В работе представлены основные результаты проведения разработки технологии синтеза тройных карбонатов бария-кальция-стронция с неравновесным фазовым составом, состоящим из собственно тройного карбоната и фазы чистого карбоната бария, а также использования метода рентгеноструктурного анализа для контроля качества такого карбоната используемого в качестве компонента катодного материала для СВЧ приборов.

Ключевые слова — катодные материалы, оксидный катод, рентгеноструктурный анализ, контроль качества.

I. ВВЕДЕНИЕ

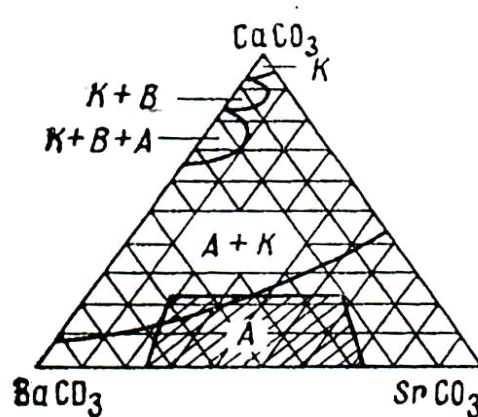
Для радиолокации сантиметрового и дециметрового диапазонов волн с начала 1940-х годов использовались магнетроны. Магнетрон является сложным электровакуумным прибором, важнейшими деталями которого являются катод, окруженный анодным блоком.

Тройные карбонаты бария-кальция-стронция до настоящего времени широко применяются в качестве компонента многих типов катодов СВЧ электровакуумных приборов. В то же время эффективность функционирования таких катодов сильно зависит от технологии синтеза тройных карбонатов бария-кальция-стронция. На рис. 1 приведена равновесная тройная диаграмма состояния тройных карбонатов [1], на которой заштрихованной трапецией выделена область составов, применяемых в катодной электронике. Эта область в

равновесном состоянии представляет собой арагонит с ромбоэдрической кристаллической структурой – тройной твердый раствор карбонатов.

Однако известно [2], что в случае термического разложения такого тройного карбоната при активировании катодов и образовании тройного твердого раствора оксидов бария-кальция-стронция работа выхода такого материала будет выше, чем работа выхода чистого оксида бария. И действительно, в литературе отмечено, что фазовый состав тройных карбонатов сильно зависит от режима его синтеза [3-4].

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ [1]



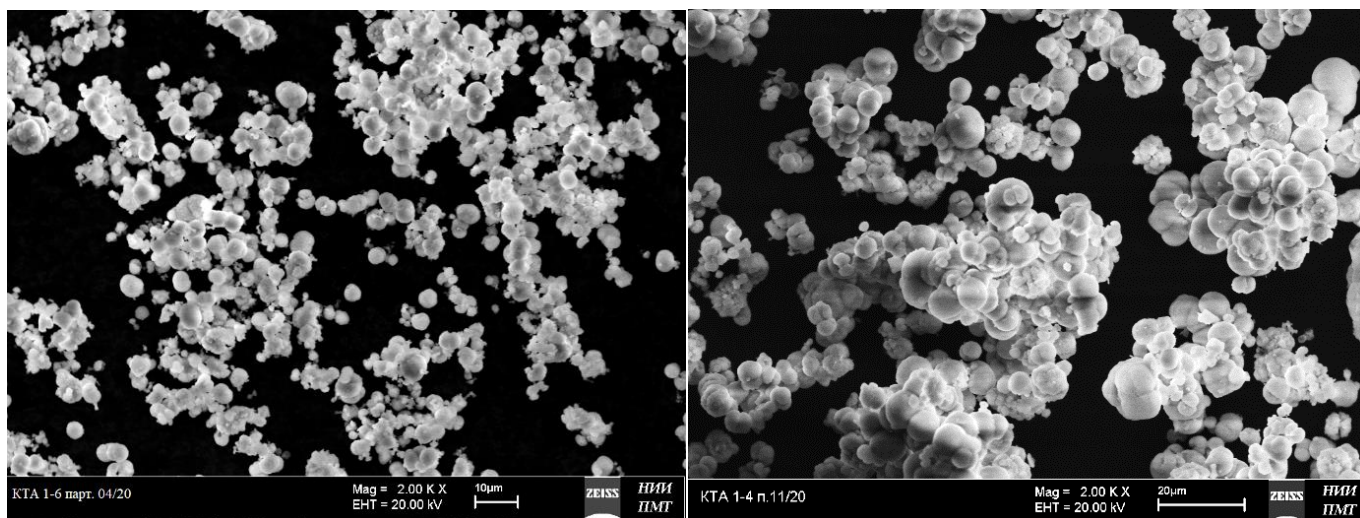
II. КОНТРОЛЬ ТРОЙНЫХ КАРБОНАТОВ.

Целью данной работы является разработка технологии синтеза тройных карбонатов бария-кальция-стронция с неравновесным фазовым составом, состоящим из собственно тройного карбоната и фазы чистого карбоната бария, а также разработка метода контроля качества такого карбоната для применения его в качестве компонента катодного материала для СВЧ приборов.

Тройной карбонат марки КТА 1-6 получали приливанием трех молярного водного раствора

углекислого аммония к одно молярному водному раствору соответствующих азотнокислых солей в присутствии аммиака. Тройной карбонат марки КТА 1-4 получали приливанием 0,9 молярного водного раствора соответствующих азотнокислых солей к трех молярному водному раствору углекислого аммония в присутствии аммиака. Структура продуктов тройного карбоната при различных режимах синтеза приведены на рис. 2.

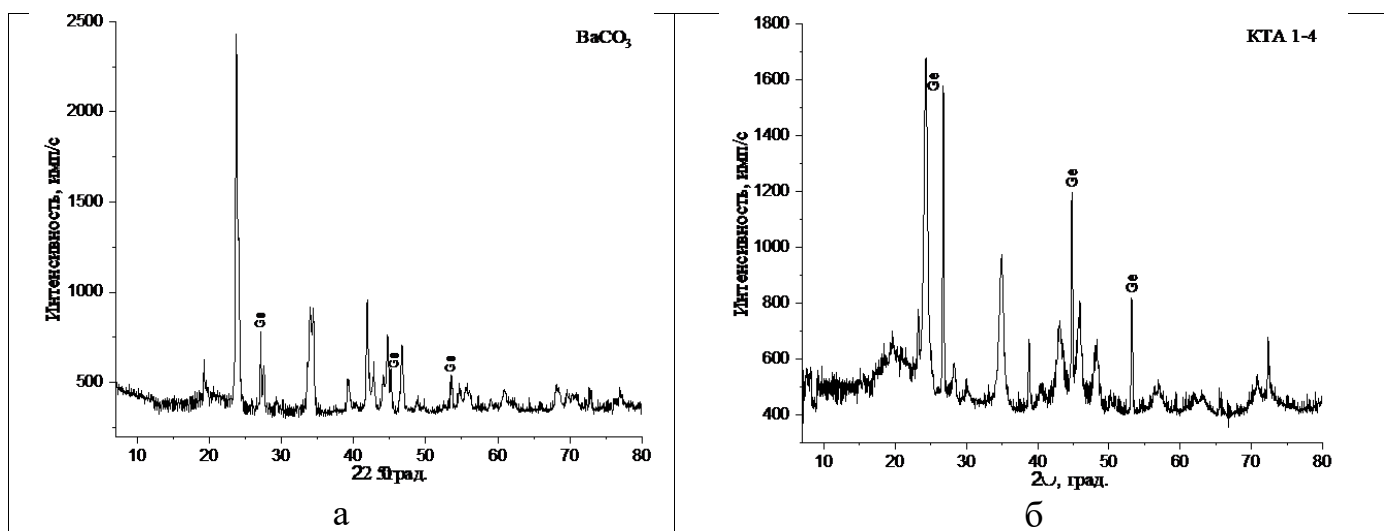
Рис. 2. Микрофотографии частиц тройного карбоната бария-стронция-кальция марок КТА1-6 и КТА 1-4 при увеличении в 2000 раз



III. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА

Продукты синтеза исследовали методом рентгеноструктурного анализа с использованием добавления в анализируемый материал 20% порошка германия в качестве внутреннего эталона, так как

Рис. 3. Рентгенограмма карбоната BaCO_3 (а) и тройного карбоната марки КТА-1-4 (б)



параметры кристаллической структуры германия известны до пятого знака после запятой. Предварительно были проведены исследования чистого карбоната бария, рентгенограмма которого приведена на рис. 3а. На рис. 3б в качестве примера приведена рентгенограмма синтезированного нами тройного карбоната марки КТА-1-4.

Анализ фазового состава различных продуктов синтеза тройного карбоната показал, что, помимо твердых растворов тройных карбонатов, в продуктах синтеза содержится и чистый карбонат бария, причем содержание его сильно зависит от режима синтеза. Наиболее значимые

характеристики рентгенофазового анализа продуктов синтеза тройных карбонатов, а также характеристики чистого карбоната бария приведены в таблице 1.

Таблица 1 Параметры контроля качества тройных карбонатов

	Материал				
	BaCO ₃	КТА 1-4	КТА 1-6 партия 1	КТА 1-6 партия 2	КТА 1-6 Партия 3
а, положение пика тройного карбоната, град.	-	23,318	23,654	24,673	23,644
d, межплоскостное расстояние пика в тройном карбонате, А	-	3,660	3,611	3,608	3,613
δθ, уширение пика тройного карбоната, град.	-	0,40	0,43	0,46	0,42
а ₀ , положение пика карбоната бария, град.	23,778	23,262	23,660	24,22	23,618
Δа, смещение пика карбоната бария, град.	Эталон	-0,516	-0,118	0,442	-0,160
δθ ₀ , уширение пика карбоната бария, град.	0,31	0,20	0,06	0,07	0,10
I, площадь пика карбоната бария в образце относительно площади тройного карбоната, %	100%	7,5%	1,1%	3,8%	2,3%

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных рентгенограмм и параметров, приведенных в таблице 1, позволил сформулировать критерии контроля качества тройных карбонатов бария-кальция-стронция для эффективного применения данного материала в качестве компонента катодов СВЧ приборов. На рис. 4 приведена схема выделения критериев качества тройного карбоната по участку рентгенограммы в области двойных углов развертки рентгеновского спектра 22 – 28 градусов.

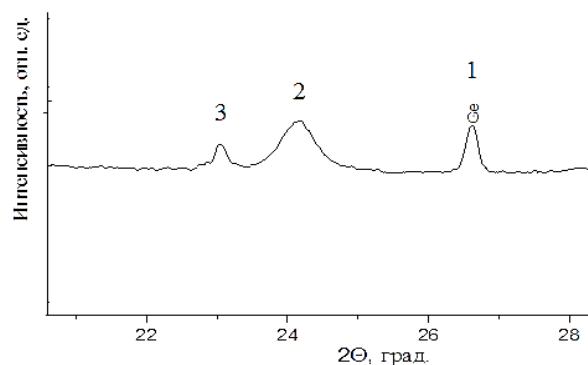
На рис. 4 пик 1 – это пик германия, используемого в качестве внутреннего эталона и позволяющего определять положение других пиков на рентгенограмме с точностью до пятого знака после запятой. При этом пик 2 относится к фазе твердого раствора тройных карбонатов, а пик 3 – к фазе чистого карбоната бария. Резюмируя результаты исследований, можно сформулировать физические критерии качества тройного карбоната бария-кальция-стронция для применения его в качестве компонента материалов катодов СВЧ приборов:

- Положение пика 2 (тройного карбоната): отражает состав твердого раствора тройного карбоната;

- Ширина пика 2 (тройного карбоната): отражает разброс состава тройного карбоната;

- Положение пика 3 (чистого карбоната бария): отражает уровень легирования микропримесями, в том числе кальция и стронция;

Рис. 4. Схема выделения параметров контроля качества тройных карбонатов



- Ширина пика 3 (чистого карбоната бария): отражает размер кристаллитов чистого карбоната бария;

- Отношение площадей пиков 3 и 2: отражает содержание чистого карбоната бария в продукте синтеза.

Таким образом, метод рентгеноструктурного анализа продуктов синтеза тройных карбонатов бария-кальция-стронция с использованием внутреннего германиевого эталона позволяет реализовать физически обоснованную методику контроля качества тройных карбонатов для применения их в качестве компонента материалов катодов электровакуумных СВЧ приборов.

Список литературы

- [1] Большаков А.Ф., Абалдуев Б.В., Попов А.И. Фазовая неоднородность смешанных кристаллов карбонатов щелочноземельных металлов и ее влияние на свойства оксидного катода // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 7. С. 1270-1274.
- [2] Капустин В.И., Ли И.П. Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов: монография. - М.: ИНФРА-М. - 2020 - 370 с.
- [3] Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука. - 1968. - 480 с.
- [4] Чистякова М.А., Подкопаева Н.Н., Конилова Р.А. Исследование структурно-фазовых превращений оксидного покрытия катодов в процессе формирования и срока службы // Электронная техника. Сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1977. № 4. С. 106-113.

TECHNOLOGY FOR THE SYNTHESIS OF TRIPLE BARIUM-CALCIUM-STRONTIUM CARBONATES WITH A NONEQUILIBRIUM PHASE COMPOSITION FOR THE CATHODES OF MICROWAVE DEVICES

Kapustin V. I.
Institute of Radio Engineering and
Telecommunications Systems
Department of Nanoelectronics
RTU MIREA
Moscow, Russia
kapustin@mirea.ru

Li I. P.
Technical Center " Basic EVP Technologies»
JSC "Pluton"
Moscow, Russia
ork@pluton.msk.ru

Khudaigulova E. F.
Institute of Radio Engineering and
Telecommunications Systems
Department of Nanoelectronics
RTU MIREA
Moscow, Russia

Kozhevnikova N. E.
Technical Center " Basic EVP Technologies»
JSC "Pluton"
Moscow, Russia

Abstract - The paper presents the main results of the development of a technology for the synthesis of triple barium-calcium-strontium carbonates with a nonequilibrium phase composition consisting of the actual triple carbonate and the pure barium carbonate phase, as well as the use of X-ray diffraction analysis to control the quality of such carbonate used as a component of the cathode material for microwave devices.

Key words - cathode materials, oxide cathode, X-ray diffraction analysis, quality control.