

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО МЕТАЛЛОКСИДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КАТОДОВ СВЧ ПРИБОРОВ

Н.П. Горбунова, Н.Е. Кожевникова, Н.Е. Леденцова, А.В. Шуманов, В.И. Капустин, И.П. Ли

АННОТАЦИЯ

Разработана технология нанесения нанопорошка вольфрама-рения на частицы тройного карбоната бария-стронция-кальция. Получены рентгенограммы образцов исходного и металлизированного тройного карбоната бария-стронция-кальция с использованием метода рентгенофазового анализа и рассчитаны размеры кристаллитов для каждого образца. С использованием метода растровой электронной микроскопии исследовано распределение элементов в полученном металлооксидном материале.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

ARTICLE TITLE

N.P. Gorbunova, N.E. Kozhevnikova, N.E. Ledentsova, A.V. Shumanov, V.I. Kapustin, I.P. Li

ABSTRACT

A technology has been developed for applying tungsten-rhenium nanopowder onto particles of barium-strontium-calcium triple carbonate. X-ray diffraction patterns of samples of the original and metallized barium-strontium-calcium ternary carbonate 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 distribution of elements in the resulting metal oxide material was studied.

KEYWORDS

NANOMATERIALS, CATHODE MATERIALS, X-RAY PHASE ANALYSIS

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные катоды в электровакуумных приборах используются на протяжении длительного времени, но не теряют своей актуальности благодаря сочетанию таких качеств, как долговечность, эффективность, сравнительно низкая рабочая температура, незначительная себестоимость и др. Одним из направлений улучшения оксидных катодов является металлизация эмиссионно-активного вещества (АВ). Металлизация АВ микропримесями d-элементов - W, Re, Ni, Pd, Os - в кристаллитах BaO приводит к снижению потенциального барьера на поверхности кристаллитов и к снижению работы выхода катода [1]. Это позволяет обеспечить отбор повышенных плотностей тока [2]. Существует множество технологий создания металооксидных катодов с высокодисперсной металлизацией никелем [3-6]. В качестве альтернативы использования дорогих элементов, таких как Pd и Os, на основе ранее отработанной технологии прямого нанесения частиц нано-Ni на частицы тройных карбонатов Ba-Sr-Ca была опробована технология прямого нанесения нанопорошка W-Re на частицы тройного карбоната марки КТА-1-6.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ранее была проведена работа по разработке режима нанесения нанопорошка никеля на различные марки тройного карбоната бария-стронция-кальция (Ba-Sr-Ca) [7]. На основе этой работы был выбран режим для нанесения нанопорошка вольфрама-рения (W-Re) на одну из марок тройного карбоната Ba-Sr-Ca КТА-1-6. С помощью особых свойств наночастиц можно сократить количество операций и упростить процесс получения однородного металлизированного оксидного материала.

Целью работы была отработка режима получения однородного металлооксидного материала с высокодисперсной металлизацией нанопорошком вольфрама-рения с последующим изготовлением суспензии в органических растворителях.

В работе использовали следующие материалы:

1. Нанопорошок вольфрама-рения разработан компанией ООО «Передовые порошковые технологии», Россия, и получен методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона с последующей упаковкой в стеклянные ампулы в среде инертного газа. Порошок содержит $20 \pm 0,5\%$ рения и не более $0,1\%$ примесей (присадок), - остальное вольфрам. Нанопорошок вольфрама-рения имеет черный цвет, среднеарифметический размер частиц 200-500 нм, форма отдельных частиц сферическая. При этом отдельные частицы образуют агломераты.

2. Тройной карбонат бария-стронция-кальция марки КТА-1-6 по ОСТ 11 ОДО.028.002-76 (КТА – карбонат тройной, аммоний осажденный - triple carbonate precipitated with ammonium salt - ТСА) имеет основной химический состав в соотношении 50.7%-43.1%-5.91%. Средний размер зерна, измеряемый по методу газопроницаемости Козени-Кармана на приборах серии ПСХ для марки КТА-1-6 равен 1,4 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью рентгенофазового анализа были получены рентгенограммы образцов чистого тройного карбоната и тройного карбоната с вольфрамом-рением (рис. 1). Для учёта поправок был введён Ge как эталонный образец.

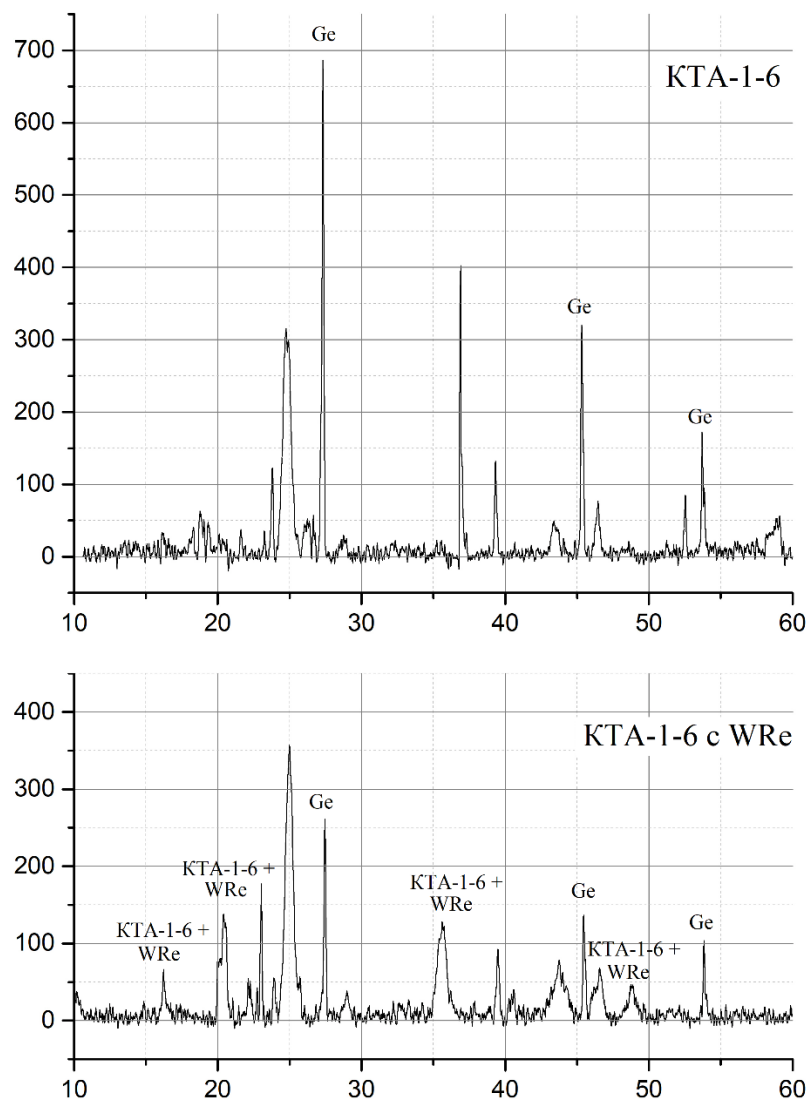


Рис. 1. Рентгенограммы образцов тройного карбоната марки КТА-1-6 и КТА-1-6 с W-Re

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны размеры кристаллитов для образца тройного карбоната чистого и с W-Re по формуле Шерера-Селякова:

$$\Delta(2\theta_{B(hkl)})(\text{в радианах}) = \frac{a\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} + b,$$

где L_{hkl} – средний размер (в Å) дифрагирующего блока или область когерентного рассеяния (ОКР) в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости с индексами hkl , a – коэффициент, зависящий от формы кристаллитов и близкий к 1 ($a = 0,94$), b – ширина линии для кристаллитов высокого качества и оптимальных размеров (инструментальная ширина пика, определяемая, в основном, дифрактометром), длина волны для трубки с медным анодом $\lambda = 1,5405$. Размеры кристаллитов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Расчет размеров кристаллитов по направлению для карбоната марки КТА-1-6 и КТА-1-6 с W-Re

Фаза	2θ	$\Delta 2\theta$	Размеры кристаллитов по направлению, нм
КТА 1-6	23,798	0,180	12,3
	24,750	0,640	12,9
	39,327	0,180	17,5
	43,341	0,600	20
	46,449	0,400	110,1
КТА 1-6 +W-Re	16,220	0,220	93,1
	20,221	0,780	17,6
	20,422	0,695	21,3
	35,443	0,840	16,1
	48,828	0,440	65,1

Из полученных данных можно сделать вывод, что размеры кристаллитов тройного карбоната находятся в диапазоне от 7,2 до 110,1 нм, а размеры карбоната с W-Re варьируются в пределах от 16,1 до 93,1 нм. Учитывая, что размеры частиц нано W-Re составляют в среднем 30 нм, что сравнимо с размерами частиц тройного карбоната, опираясь на ранее проведенную работу, в которой нанопорошок Ni был нанесен на тройной карбонат той же марки, можно предположить, что частицы нанопорошка W-Re осаждаются на частицы тройного карбоната в результате ультразвуковой обработки в следствие создания на поверхности упорядочивающего дипольного момента (рис. 2).

Для активирования нанопорошка W-Re, он смешивался с абсолютированным спиртом в химическом стаканчике. По достижении определенной температуры жидкости в ультразвуковой ванне включали генерацию ультразвуковых волн с заданной частотой и продолжительностью. В это время происходило разбивание агломератов. По завершении этапа активирования было произведено покрытие тройного карбоната бария-стронция-кальция наночастицами W-Re. Тройной карбонат смешивался со спиртовой суспензией активированного порошка нано-W-Re в разогретой ультразвуковой ванне с дополнительным механическим перемешиванием.

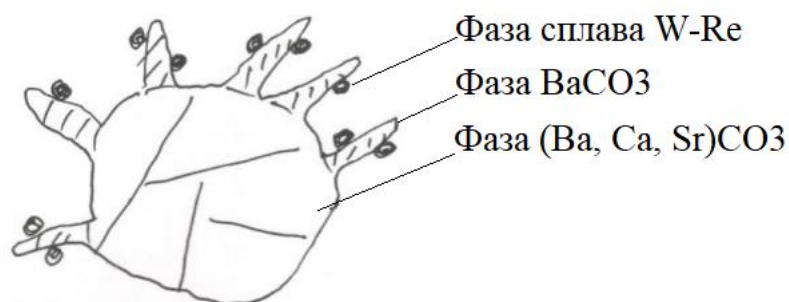


Рис. 2. Морфология зерна тройного карбоната, покрытого нано-W-Re

На снимках с растрового электронного микроскопа (рис. 3А-Б) при сравнении ранее полученного металлизированного оксидного материала с использованием нано-Ni [7] и полученного в данной работе металлизированного оксидного материала с использованием нано-W-Re видно, что агрегаты частиц нано-Ni имеют размер порядка 1-3 мкм, а агрегаты частиц нано-W-Re порядка 1,5 мкм. То есть не все агломераты частиц нано-W-Re, как и нано-Ni были разбиты до отдельных частиц.

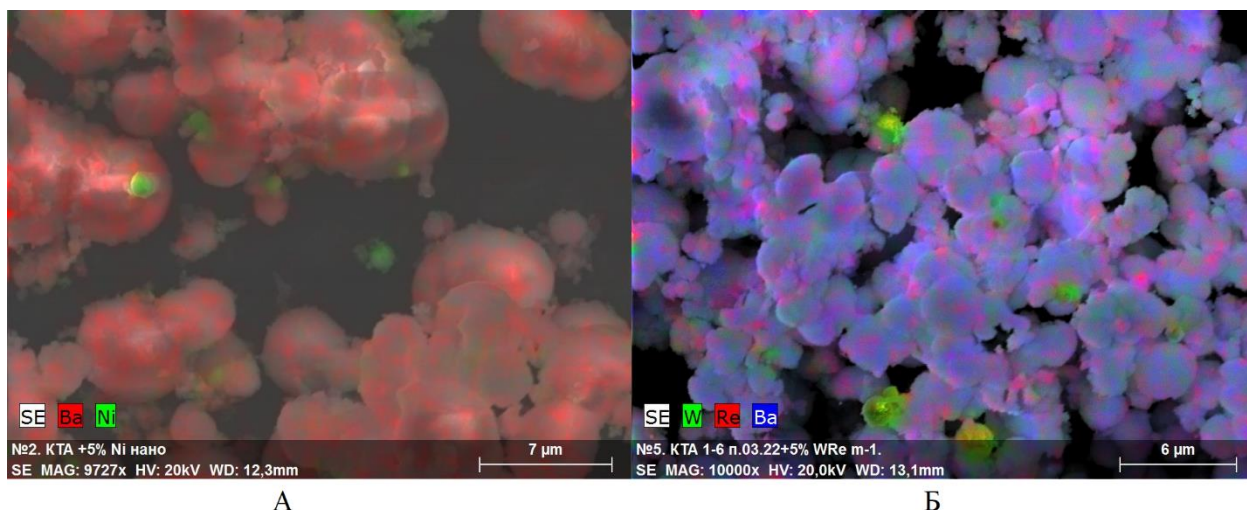


Рис.3 Композитные металлооксидные материалы с 5% содержанием частиц nano-Ni и nano-W-Re при увеличении 10000х. А – KTA-1-6 + 5% Ni; Б – KTA-1-6 + 5% W-Re

Однако, несмотря на размер и количество оставшихся агломератов наночастиц (рис. 4), металлизированный оксидный материал является однородным и не дает расслоений при изготовлении оксидных суспензий. Благодаря этому можно получить равномерное металлизированное покрытие оксидных катодов.

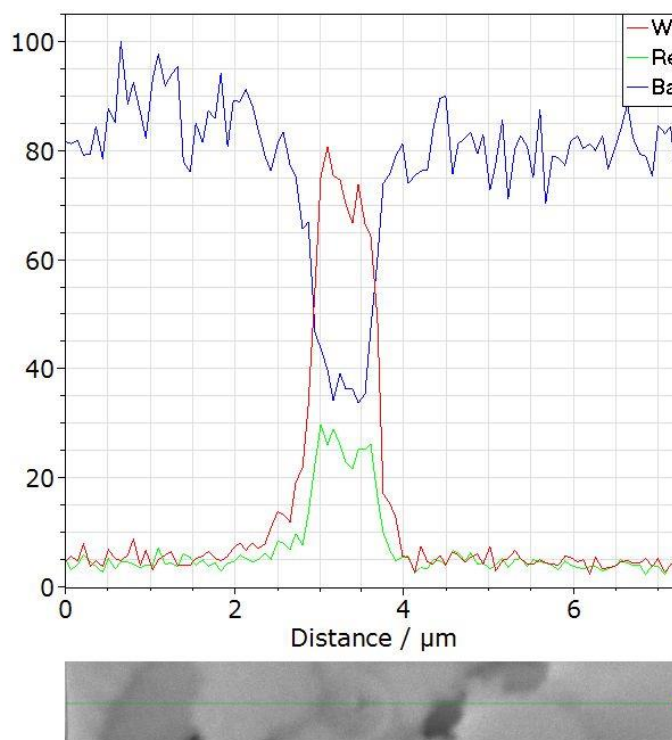


Рис.4 Распределение частиц W-Re в смеси

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что разработанная технология получения композитного металлооксидного материала тройного карбоната бария-стронция-кальция, металлизированного нанопорошком W-Re, полученная на основе ранее отработанной технологии нанесения на тройные карбонаты нанопорошка Ni является стабильной и работает вне зависимости от типа нанопорошка. Можно предположить, что при использовании других нанопорошков схожего размера данная технология также будет

давать положительный результат. Контроль металлооксидного материала можно 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.

Использование результатов работы в производстве оксидных катодов позволит существенно повысить надёжность и стабильность эксплуатационных параметров приборов за счёт увеличения эмиссионной активности катодов, снижения эмиссионного контраста («пятнистости») катода, увеличения тепло- и электропроводности активной компоненты и др.

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. 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).
5. Отчет НИО ЛТИ им. Ленсовета по теме N 1847/ Руководитель работы Лавров И.С.- N ГР 32915- Ленинград, 1962.
6. Александров Е.М. Химическая металлизация оксидного слоя и влияние её на свойства оксидного катода. Дис.канд.техн.наук. - Иваново, 1969.
7. Вакуум 22 Получение и исследование металлооксидного материала для катодов СВЧ приборов

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунова Наталья Павловна – инженер – технолог лаборатории анализа эмиссионных свойств материалов АО «Плутон» (Россия, 105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11). e-mail: naaat082001@gmail.com

Кожевникова Наталья Евгеньевна - начальник лаборатории синтеза эмиссионно-активных соединений АО «Плутон» (Россия, 105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11). Идентификаторы автора: ORCID 0000-0002-8022-1238. e-mail: azariia@bk.ru.

Леденцова Наталья Евгеньевна – к. т. н., начальник лаборатории анализа эмиссионных свойств материалов АО «Плутон» (Россия, 105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11).

Шуманов Алексей Владимирович – директор отделения катодно-вакуумных систем АО «Плутон» (Россия, 105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11).

Капустин Владимир Иванович - доктор физ.-мат. наук, главный специалист отделения катодно-вакуумных систем АО «Плутон» (Россия, 105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11). Идентификаторы автора: РИНЦ: 631186; Scopus: 7006839899; Web of Science: U-9032-2017. e-mail: kapustin01@mail.ru.

Ли Илларион Павлович - д-р техн. наук, заместитель генерального директора по научно-технологическому развитию АО «Плутон» (Россия, 105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11). Идентификаторы автора: РИНЦ: 131649. e-mail: i.li@pluton.msk.ru.