

Литература

1. Савицкий Е.М., Буров И.В., Литвак Л.Н., Пирогова С.В. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 269 с.
2. 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. Вып. 4 (497). С. 3-22.
3. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. Издание четвертое, переработанное и дополненное // Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
4. Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями // УФН. 1989. Том 158, вып. 3. С. 389-420.
5. 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.
6. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.
7. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. Физический механизм работы скандатных катодов СВЧ приборов // ЖТФ. 2017. Том 87. Вып. 1. С. 105-115.

Кристаллическая и электронная структура компонентов палладий-бариевых катодных материалов

** В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко, * А.А. Буш, ** Ю.Ю. Лебединский
Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11*

** Москва, Московский технологический университет (МИРЭА), пр. Вернадского, 78*

*** Московская обл., Долгопрудный, Московский физико-технический институт,
Институтский пер., 9*

E-mail: i.li@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

Методом рентгеноструктурного анализа высокого разрешения определены размеры и кристаллографическая ориентация нанокристаллитов фаз Pd и Pd₃Ba 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.

The Crystalline and Electron Structure of the Palladium-Barium Cathode Material Components. V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalenko, A.A. Bush, Yu.Yu. Lebedinsky. By using of high resolution X-ray diffraction method, the dimensions and crystallographic orientation of Pd and Pd₃Ba 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.

Палладий-бариевые катодные материалы представляют собой композицию из порошков палладия и интерметаллида Pd₃Ba с содержанием бария в композиции 0.5-2.0%. Pd₃Ba получают электродуговой переплавкой бария и палладия в среде аргона с избытком палладия в количестве 5-8% по отношению к стехиометрии соединения.

Катоды СВЧ приборов формируют либо прессованием и прокаткой композиции «палладий – интерметаллид» в ленту толщиной 200 мкм, которая используется в качестве

внешнего слоя цилиндрического или плоского катода, либо прессованием композиции в форме катода электронного прибора. Палладий-бариевые катоды начиная с 60-х годов прошлого века широко применяют в СВЧ ЭВП, прежде всего в магнетронных усилителях и генераторах. Рабочая температура катодов лежит в интервале 300-700 °С, при этом катод подвергается электронной бомбардировке со средней мощностью 5-15 Вт/см².

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 °С 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. Поэтому для оптимизации технологий катодов под различные типы приборов необходимы адекватные физические представления, описывающие механизм формирования эмиссионных центров, обеспечивающих требуемое сочетание эмиссионных свойств фаз, сформировавшихся в 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.

Целью данной работы является исследование кристаллической и электронной структуры компонентов палладий-бариевых катодных материалов методом рентгеноструктурного анализа высокого разрешения и методом электронной спектроскопии для химического анализа.

Для изготовления катодных материалов в качестве исходных компонентов использовали Ba металлический (ТУ 48-4-465-85) и Pd порошкообразный марки ПдАП-1 (ГОСТ 14836-82) фракции 20-45 мкм. Интерметаллид Pd₅Ba выплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым электродом в среде очищенного аргона. После выплавки интерметаллид размалывали в шаровой мельнице и агатовой ступке, просеивали на ситах. Для изготовления катодов использовали фракцию интерметаллида 20-45 мкм.

Исследования в растровом электронном микроскопе показали, что частицы порошков Pd и Pd₅Ba состоят из кристаллов размером 1-3 мкм и менее. Размеры кристаллов Pd и содержание в них микропримесей зависят от технологических параметров их производства на заводе-изготовителе. Размеры кристаллов Pd₅Ba, а также характер и содержание в них примесей зависят от скорости охлаждения при кристаллизации.

Размеры кристаллитов Pd и Pd₅Ba и значения параметров их 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-K α 1 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 Pd₅Ba, а уширение пиков Pd и Pd₅Ba - определить размеры кристаллитов по основным кристаллографическим направлениям. Для расчета размеров кристаллитов использовали известное уравнение Шеррера - Селякова

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

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 (в радианах), 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

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

Структуру электронных уровней Pd и Ba в образцах исследовали с использованием спектрометра ThetaProbe фирмы ThermoScientific методом ЭСХА, шаг развертки спектров –

0,05 eV. Обработку результатов исследований проводили с использованием методик, описанных в работе [3]. 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 °С в течение 2 часов.

На рис. 1а в качестве примера приведена рентгенограмма фазы Pd₅Va+8% Pd, навеска при электродуговой плавке 50 г, фракции порошка после размолы и просеивания 25-45 мкм. На рис. 1б в качестве примера приведена угловая зависимость уширения пиков фазы Pd₅Va+8%Pd. Величину уширения пиков фаз Pd и Pd₅Va(рис. 1б) определяли по расстоянию от значений уширения для каждого пика фаз до кривой, описывающей угловую зависимость уширения пиков Ge.

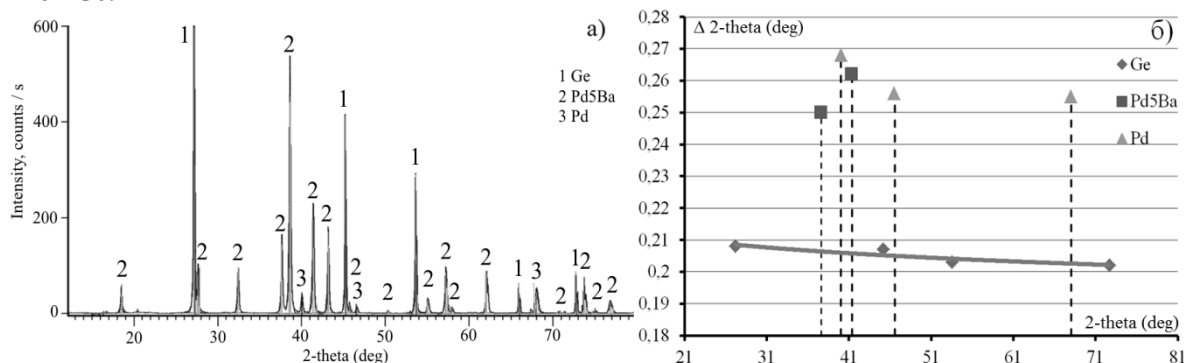


Рис. 1. Рентгенограмма фазы Pd₅Va+8% Pd (а) и уширение пиков (б).

В таблице 1 приведены сводные данные по параметрам кристаллической структуры Pd и размерам кристаллитов по кристаллографическим направлениям. Палладий имеет простую кубическую решетку с параметром элементарной ячейки по данным базы ICSD для массивного образца $a=3.8902\text{Å}$. Образцы 1 и 3 соответствуют различным партиям 1 и 2 порошков Pd, полученным с завода-изготовителя. Образцы 2 и 4 – это образцы 1 и 3 соответственно, но после вакуумного отжига при температуре 1000 °С в течение 30 мин. Как видно из таблицы 1, отжиг приводит к изменению параметра кристаллической решетки в материалах из партии 1 и 2 в примерно на 25%.

В таблице 2 приведены сводные данные по параметрам кристаллической структуры фаз Pd₅Va+8%Pd. Образец А получен переплавкой компонентов с избытком Pd при общей массе навески 50 г, а образец В – переплавкой компонентов с избытком Pd 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 по данным базы ICSD имеет гексагональную структуру с параметрами решетки $a=5.5400\text{Å}$, $c=4.3300\text{Å}$.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры Pd и размеры кристаллитов.

№ п/п	Фаза	Параметр ячейки a, Å	Изменение параметра ячейки Δa, Å	Индекс направления (hkl)	Размер кристаллитов по направлению, nm
1	Pd, партия 1, исходный	3.8898(8)	Δa= - 0.0003(2)	(111)	360
				(002)	290
				(202)	350
2	Pd, партия 1, отжиг	3.8898(1)	Δa= - 0.0003(9)	(111)	680
				(002)	230
				(202)	400
3	Pd, партия 2, исходный	3.8899(1)	Δa= - 0.0002(9)	(111)	420
				(002)	170
				(202)	145
4	Pd, партия 2, отжиг	3.8898(3)	Δa= - 0.0003(7)	(111)	640
				(002)	500
				(202)	660

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры фаз Pd₅Ba + 8%Pd.

№ п/п	Фаза	Параметры ячейки а и с, Å	Изменение параметров ячейки Δа и Δс, Å	Индекс направления (hkl)	Размер кристаллитов по направлению, nm
Фазы Pd ₅ Ba + 8% Pd, навеска при плавке 50 г					
А	Pd ₅ Ba	a=5.5016(3) c=4.3520(3)	Δa= - 0.0383(7) Δс= + 0.0220(3)	(0001)	240
				(10 $\bar{1}$ 0)	195
	Pd	a=3.8901(4)	Δa= - 0.0000(6)	(111)	170
				(002)	235
				(202)	420
Фазы Pd ₅ Ba + 8% Pd, навеска при плавке 100 г					
В	Pd ₅ Ba	a=5.5026(2) c=4.3514(2)	Δa= - 0.0373(8) Δс= + 0.0214(2)	(0001)	2620
				(10 $\bar{1}$ 0)	290
	Pd	a=3.8905(5)	Δa= + 0.0003(5)	(111)	130
				(002)	160
				(202)	660

Как видно из таблицы 2, величина скорости кристаллизации интерметаллида Pd₅Ba не существенно влияет на размер кристаллитов вдоль направления **a**, однако уменьшение скорости кристаллизации приводит к увеличению размера кристаллитов вдоль направления **c** примерно в 10 раз. Размеры кристаллитов Pd после переплавки соизмеримы с размерами кристаллитов исходного Pd и Pd после отжига из таблицы 1. Однако параметры кристаллической решетки кристаллитов Pd, образовавшихся после выплавки интерметаллида с избытком Pd, принципиально отличаются от параметров кристаллитов Pd из таблицы 1. При кристаллизации с высокой скоростью охлаждения, как видно для Pd из образца А таблицы 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 таблицы 2, параметр его кристаллической решетки, несмотря на наноразмерность кристаллитов, даже превышает параметр кристаллической решетки для массивного образца Pd.

На рис. 2а приведен участок спектра ЭСХА 3d3 и 3d5 уровней Pd для образца В с разбиением на Гауссовы пики, относящиеся к различным химическим состояниям Pd. Пики соответствуют состояниям Pd: 1 и 8 - Pd₅Ba, 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. На рис. 3б приведен спектр ЭСХА, относящийся к 3d5 уровню Ba для образца В. Пики соответствуют состояниям Ba: 1 - Pd₅Ba[H], 2 - Ba(OH)₂·H₂O, 3 - Pd₅Ba[C], 4 - Pd₅Ba[O;H], 5 - Pd₅Ba, 6 - Pd₅Ba[O], 7 - BaO_(1-x), 8 - Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y.

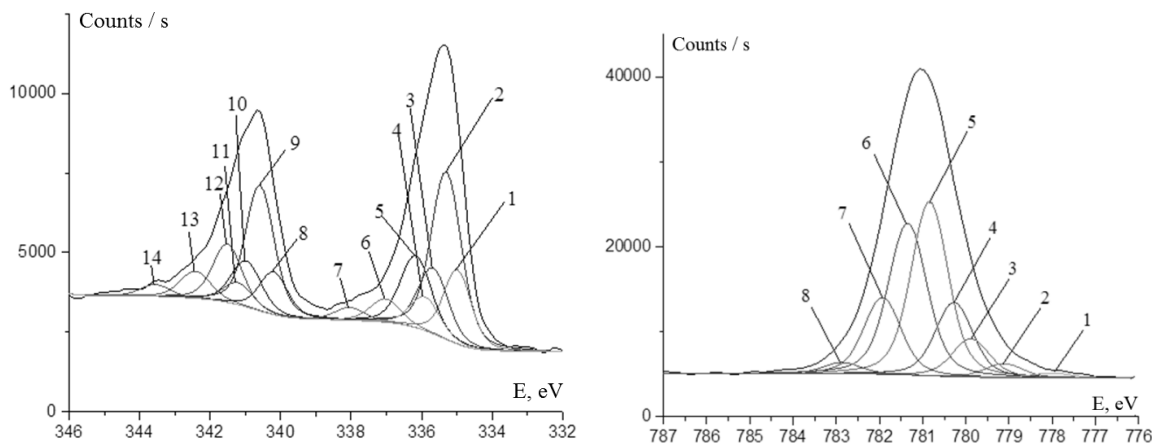


Рис. 3. Спектры ЭСХА состояний Pd (а) и Ba (б) в образце В таблицы 2.

В таблице 3 приведены сводные данные по химическим состояниям палладия в образцах 1 и 2 из таблицы 1 и образцах А и В из таблицы 2. Указаны положение пиков соответствующих химических состояний E и интенсивность пиков I . Востпроизводительность положения Гауссовых пиков различных химических состояний палладия в различных образцах составляет 0.02 eV, ширина всех пиков на половине высоты лежит в интервале 0.95-1.01 эВ. В таблице 3 приведены также результаты исследований образца 1 из таблицы 1, отожженного в водороде при температуре 600 °С в течение 30 мин, а затем в вакууме при температуре 1000 °С в течение 1 ч.

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

№ п/п	Фаза	Pd №1, таблица 1			Pd ₅ Ba + 8%Pd, таблица 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	- / -	- / -

В таблице 4 приведены сводные данные по химическим состояниям Ва 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 °С в течение 2ч.

Сдвиги электронных уровней элементов зависят от химического окружения элемента, в частности, от величины электронного сродства окружающих атомов. Поэтому расшифровку химических состояний Pd и Ва в различных 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 С, $\chi=1,46$ эВ для О, $\chi=3,62$ эВ для Cl, $\chi=0$ эВ для Ва. Востпроизводительность положения Гауссовых пиков различных химических состояний Ва в различных образцах составляет 0.02 eV, ширина всех пиков на половине высоты лежит в интервале 0.95-1.01 эВ. Отметим, что ширина пиков Ва в оксидных системах (металлопористые, скандатные, оксидные катоды) составляет ≈ 2 эВ из-за поляризации и зарядки поверхности диэлектриков [3].

Фаза ВаO_(1-x) – кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии, фаза Ва_(1-y)O_(1-x)Pd_y – кристаллиты ВаО, 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 Ва_(1-y)O_(1-x)Pd_y на фоне шумов (два правых столбца таблицы 4). У пиков 1, 3 и 4 таблицы 4 в квадратных скобках указаны элементы, растворенные в кристаллитах фазы Pd₅Ba.

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

№	Фаза	Фаза В, Е, эВ/л, отн. ед.	Фаза А, Е, эВ/л, отн. ед.	Катодный материал Pd+5% фазы В, Е, эВ/л, отн. ед.	Катодный материал Pd+5% фазы А, Е, эВ/л, 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	-	-

В результате проведенных исследований установлено, что компоненты палладий-бариевых катодов имеют нанокристаллитную структуру, при этом размеры кристаллитов по различным кристаллографическим направлениям могут сильно различаться и зависят от технологической предыстории материалов. При этом технологическая предыстория определяет и значения параметров кристаллической структуры нанокристаллитов, которые, в свою очередь, связаны с типом и концентрацией растворенных в них микропримесей. В свою очередь и концентрация, и диффузионная подвижность микропримесей (углерод, кислород, водород), а также компонентов катодного материала (барий, палладий) определяют эффективность формирования на этапе активирования катода его эмиссионных свойств и, в конечном итоге, долговечность катода.

Литература

8. 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.
9. Савицкий Е.М., Буров И.В., Литвак Л.Н., Пирогова С.В. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 269 с.
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. Том 87. Вып. 1. С. 105-115.