

СЕКЦИЯ 7. ЭМИССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИСТОЧНИКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПРИБОРАХ И УСТРОЙСТВАХ

НАНОПОРОШОК НИКЕЛЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ АКТИВАТОР ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ КАТОДОВ

NICKEL NANOPOWDER AS THE EFFECTIVE ACTIVATOR OF THE NICKEL-OXIDE CATHODES

В.И.Капустин², И.П.Ли¹, Н.Е.Леденцова¹, Н.Е.Кожевникова¹, А.С.Серпичев² /
ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

V.I.Kapustin, I.P.Li, N.E.Ledentsova, N.E.Kozhevnikova, A.S.Serpichev

¹АО «Плутон», г.Москва

²МИРЭА-Российский технологический университет, г.Москва

С использованием методов электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) установлено, что нанопорошок никеля в составе оксидно-никелевых катодов эффективно разлагает тройные карбонаты бария-кальция-стронция с формированием кристаллитов оксида бария, при этом также эффективно формирует в них кислородные вакансии, определяющие эмиссионные свойства кристаллитов.

Using of methods of electronic spectroscopy for a chemical analysis and characteristic losses of electron energy it was found that nanopowder of nickel as a part of oxide-nickel cathodes effectively decomposes threefold carbonates of barium-calcium-strontium with formation of crystal grains of barium oxide, and also effectively forms oxygen vacancies in them, which determine the emission properties of crystal grains.

Ключевые слова: оксидно-никелевый катод, нанопорошок никеля, тройной карбонат бария-кальция-стронция, кристаллиты оксида бария.

Keywords: oxide-nickelcathode, nickel nanopowder, threefold carbonates of barium-calcium-strontium, crystal grains of barium oxide.

Основным эмиссионно-активным компонентом большинства материалов катодов СВЧ приборов являются кристаллиты ВаО, которые формируются в материале на этапе изготовления и термического активирования катода. Эмиссионные свойства чистых кристаллитов ВаО определяются кислородными вакансиями, формирующими на поверхности оксида поверхностные состояния акцепторного типа, которые приводят к искривлению энергетических зон у поверхности оксида вверх [1]. При этом в различных типах катодов концентрация вакансий в кристаллитах ВаО после изготовления катода лежит в интервале $2\cdot 6\cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и достигает величины $3\cdot 5\cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ после активирования катода [2-3]. Целью работы является экспериментальное исследование влияния нанопорошка никеля в составе оксидно-никелевых катодов на процессы формирования кристаллитов оксида бария и концентрацию кислородных вакансий в кристаллитах.

Образец для исследований в виде таблетки диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм получен прессованием и спеканием 90% вес. ВаСО₃ и 10% вес. нанопорошка никеля со средним размером частиц 90 нм в вакууме при температуре 1200°С в течение 2 часов. На

рис. 1 в качестве примера приведена структура 3d5 электронного уровня бария в карбонате бария после спекания, полученная методом ЭСХА. На этом же рисунке приведено разбиение уровней на гауссовы пики.

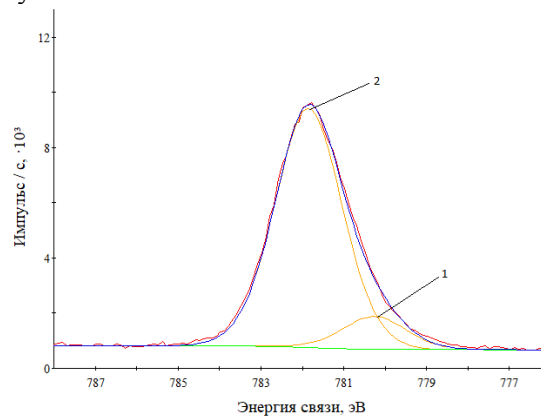


Рис. 1. Электронный спектр бария в образце BaCO₃ + 0,1Ni (нано).

В таблице 1 приведена расшифровка данных электронных состояний бария в исследуемом катодном материале.

Таблица 1

Расшифровка электронного спектра бария в образце BaCO₃ + 0,1Ni (нано)

№ пика	Энергия пика, эВ	Интенсивность пика, импульс/с	Ширина пика, эВ	Барий в соединении
1	780.26	1189.15	1.86	Ba _(1-y) O _(1-x) Ni _y
2	781.85	8658.39	1.97	BaO _(1-x)

Чувствительности метода ЭСХА оказалось недостаточно для регистрации кристаллитов оксида бария, содержащих кислородные вакансии и растворенные в указанных кристаллитах атомы легированного элемента. Для их селективной регистрации был использован метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

Так как нестехиометричный оксид бария, содержащий кислородные вакансии, является полупроводником донорного типа, а остальные оксидные фазы в материале — диэлектрики, характеристические потери электронов в катодном материале обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазмонов в оксиде бария, энергии которых, соответственно, ΔE_{об} и ΔE_{пов} определяются выражениями

$$\Delta E_{об} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{об}}{\epsilon \epsilon_0 m^*}} \quad (1)$$

$$\Delta E_{пов} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{пов}}{2 \epsilon \epsilon_0 m^*}} \quad (2)$$

где e* — эффективный заряд кислородной вакансии, m* — эффективная масса электронов кислородных вакансий, ħ — постоянная Планка, ε₀ — диэлектрическая постоянная, ε = 3.6 — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария, N_{об} — объемная концентрация кислородных вакансий, N_{пов} — поверхностная концентрация кислородных вакансий [3].

Таким образом, полные потери ΔE на возбуждение плазменных колебаний можно представить в виде

$$\Delta E = n_1 E_{об} + n_2 E_{пов} \quad (3)$$

где n₁ и n₂ — целые числа.

На рис. 2 приведен спектр упруго отраженных электронов $N(E)$ для данного образца при энергии первичных электронов 1000 эВ, а на рис. 3 – спектр после дифференцирования для повышения чувствительности к характеристическим потерям. На спектре рис. 3 выделены гауссовы пики конкретных характеристических потерь энергии электронов.

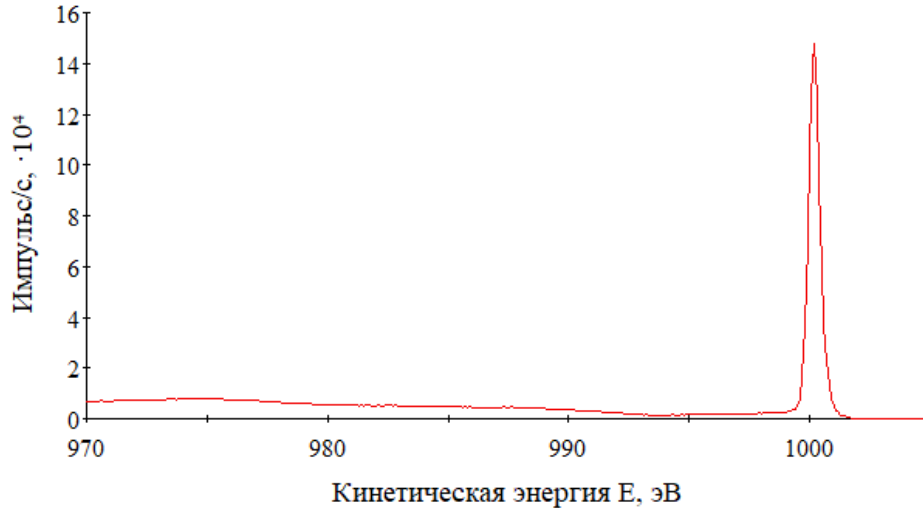


Рис. 2. Распределение по энергии вторичных электронов вблизи пика упруго отраженных электронов.

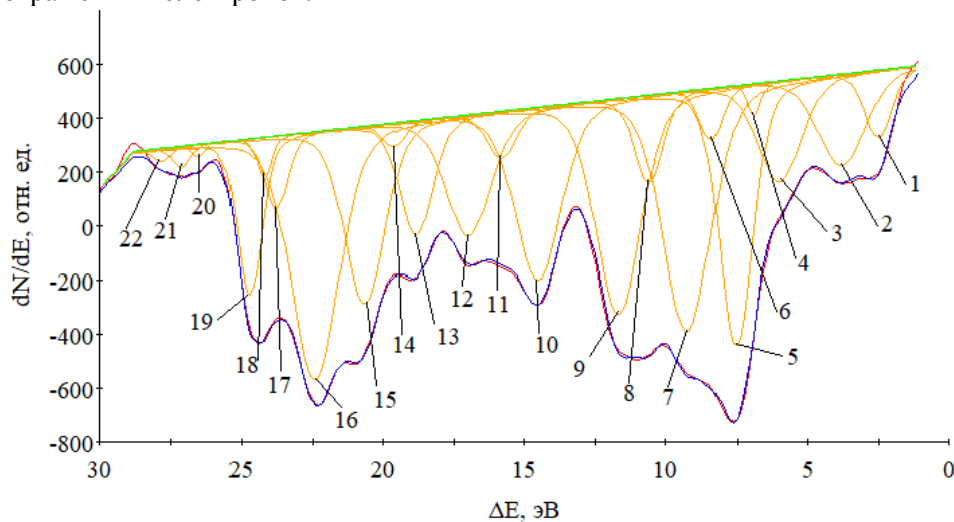


Рис. 3. Первая производная графика характеристических потерь образца $\text{BaCO}_3 + 0,1\text{Ni}$ (нано).

В таблице 2 приведена схема расшифровки рядов пиков, представленных на рис. 3.

Таблица 2

Схема расшифровки пиков характеристических потерь

№ пика	ΔE , эВ	Ширина, эВ	Ряд					
			$\text{BaO}_{(1-x)}$			$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Ni}_y$		
			1	2	3	4	5	6
0	0	0	$0E_{\text{пов1}}$	$0E_{\text{об1}}$		$0E_{\text{пов2}}$	$0E_{\text{об2}}$	
1	2.50	1.14	$1E_{\text{пов1}}$					
2	3.79	1.98		$1E_{\text{об1}}$	$0E_{\text{пов1}} + 1E_{\text{об1}}$			
3	5.99	1.82	$2E_{\text{пов1}}$					
4	6.89	0.54			$1E_{\text{пов1}} + 1E_{\text{об1}}$	$1E_{\text{пов2}}$		

5	7.52	1.38	3E _{пов1}	2E _{об1}				
6	8.40	0.94	Вне рядов 1-6: 2E_{пов1} + 1E_{об1}					
7	9.24	1.98			2E _{пов1} + 1E _{об1}		1E _{об2}	0E _{пов2} + 1E _{об2}
8	10.58	1.20	4E _{пов1}					
9	11.66	1.89		3E _{об1}	3E _{пов1} + 1E _{об1}			
10	14.50	1.92	5E _{пов1}		4E _{пов1} + 1E _{об1}	2E _{пов2}		
11	15.79	1.24		4E _{об1}				
12	16.97	1.88	6E _{пов1}		5E _{пов1} + 1E _{об1}			1E _{пов2} + 1E _{об2}
13	18.82	1.38		5E _{об1}	6E _{пов1} + 1E _{об1}		2E _{об2}	
14	19.63	0.94	7E _{пов1}					
15	20.65	1.68			7E _{пов1} + 1E _{об1}	3E _{пов2}		
16	22.40	1.99	8E _{пов1}	6E _{об1}				2E _{пов2} + 1E _{об2}
17	23.82	0.96			8E _{пов1} + 1E _{об1}			
18	24.20	0.60	Вне рядов 1-6: 2E_{пов2} + 1E_{об2}					
19	24.71	1.01	9E _{пов1}					
20	26.51	0.50		7E _{об1}	9E _{пов1} + 1E _{об1}			
21	27.10	0.76				4E _{пов2}		
22	27.80	0.76	10E _{пов1}				3E _{об2}	

Пики таблицы 2 хорошо описываются шестью рядами в соответствии с соотношением (3) в виде линейных зависимостей, как показано на рис. 4. В таблице 3 приведена схема идентификации рядов характеристических потерь, которые хорошо описываются соотношением (3).

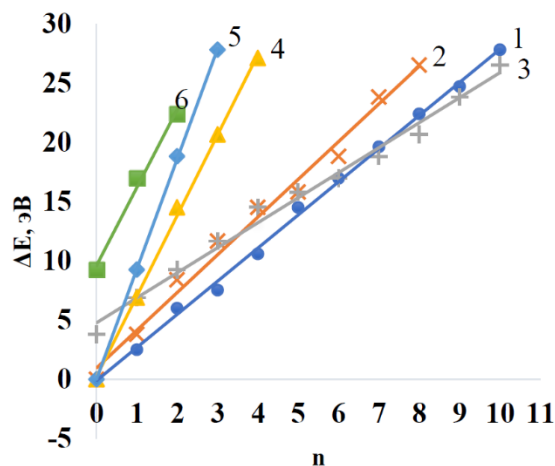


Рис. 4. Ряды пиков характеристических потерь энергии электронов.

Таблица 3

Схема идентификации рядов ХПЭЭ пиков на рис. 4

№ ряда	Уравнение ряда	E _{пов} , эВ	E _{об} , эВ	$\overline{E}_{пов}$, эВ	$\overline{E}_{об}$, эВ
1	$\Delta E = E_{пов1} \cdot n$	2,78		2,65	3,87
2	$\Delta E = E_{об1} \cdot n$		3,79		
3	$\Delta E = E_{пов1} \cdot n + E_{об1}$	2,52	3,95	6,68	9,50
4	$\Delta E = E_{пов2} \cdot n$	6,78			
5	$\Delta E = E_{об2} \cdot n$		9,27		
6	$\Delta E = E_{пов2} \cdot n + E_{об2}$	6,58	9,62		

В таблице 4 приведены сводные данные по параметрам характеристических потерь энергии электронов, а также рассчитанные с использованием соотношений (1) и (2)

значения объемной и поверхностной концентрации кислородных вакансий в различных фазах оксида бария.

Таблица 4

Параметры характеристических потерь в катодных материалах

№ фазы	Фазовый состав	Параметр				
		$E_{пов}$, эВ	$E_{об}$, эВ	$N_{пов}$, M^{-3}	$N_{об}$, M^{-3}	$N_{пов}/N_{об}$
1	$BaO_{(1-x)}$	2,65	3,87	$8,90 \cdot 10^{24}$	$9,48 \cdot 10^{24}$	0,94
2	$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$	6,68	9,50	$3,49 \cdot 10^{25}$	$3,53 \cdot 10^{25}$	0,98

Таким образом, результаты исследований позволяют сделать следующие заключения:

- при введении в катодный материал нанопорошка никеля в результате отжига, помимо фазы $BaO_{(1-x)}$, формируется и фаза $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$, то есть кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии и растворенные примесные атомы никеля. Отметим, что при отжиге образца карбоната бария с порошком никеля с размерами частиц 20-30 мкм чувствительности аппаратуры недостаточно для регистрации фазы $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$.
- в результате отжига композиции из карбоната бария с нанопорошком никеля в фазе $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$ концентрация кислородных вакансий примерно в 4 раза выше, чем в фазе $BaO_{(1-x)}$. А это и означает, что нанопорошок никеля является эффективным активатором кристаллитов оксида бария.
- применение нанопорошка никеля, диспергированного в оксидно-никелевом катоде, позволяет обеспечить равномерное активирование объема катодного материала и одновременно снизить время активирования катода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
2. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Ю.Ю. Лебединский, А.В. Заблоцкий // ЖТФ. 2017. Том 87, вып. 1. С. 105-115.
3. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О., Буш А.А., Лебединский Ю.Ю. // ЖТФ. 2019. Том 89, вып. 5. С. 771-780.
4. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. // Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 2016. Вып. 1(528). С. 8-18.