

Физический механизм работы палладий-бариевых катодов СВЧ-приборов

© В.И. Капустин,¹ И.П. Ли,² А.В. Шуманов,^{1,2} С.О. Москаленко,^{1,2} А.А. Буш,¹ Ю.Ю. Лебединский³

¹ Московский технологический университет (МИРЭА),
119454 Москва, Россия

² ОАО „Плутон“,
105120 Москва, Россия

³ Российский физико-технический институт (государственный университет),
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия
e-mail: kapustin@mirea.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2018 г.

Окончательной редакции 1 ноября 2018 г.

Принято к публикации 1 ноября 2018 г.

Методом рентгеноструктурного анализа высокого разрешения (РСА) определены размеры и кристаллографическая ориентация нанокристаллитов фаз Pd и Pd₅Ba в палладий-бариевом катоде. Методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) исследованы химические состояния Ba и Pd в катодном материале и определен фазовый состав материала, в том числе наличие в фазах растворенных микропримесей. Сопоставление результатов РСА и ЭСХА позволили выявить механизм формирования кристаллитов BaO в катодном материале, ответственных за его эмиссионные свойства. Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов определена концентрация кислородных вакансий в кристаллитах BaO, сформировавшихся в катодном материале в результате его активирования. По результатам исследований сформулирована „кристаллитная“ модель работы палладий-бариевых катодов, являющаяся альтернативой известной „пленочной“ модели и позволяющая оптимизировать технологию изготовления и активирования таких катодов.

DOI: 10.21883/JTF.2019.05.47483.267-18

Введение

Палладий-бариевые катодные материалы представляют собой композицию из порошка палладия и порошка интерметаллида Pd₅Ba с содержанием бария в композиции 0.5–2.0%. Интерметаллид Pd₅Ba обычно получают электродуговой переплавкой бария и палладия в среде аргона с избытком палладия в количестве 5–8% по отношению к стехиометрии соединения. При этом катоды СВЧ-приборов формируют либо прессованием и прокаткой композиции „палладий-интерметаллид“ в ленту толщиной 200 μm, которая используется в качестве внешнего слоя цилиндрического или плоского катода, либо прессованием и последующим спеканием композиции в форме катода электронного прибора, обычно в виде полого цилиндра с внешним диаметром 4–8 mm и высотой 2–4 mm.

Палладий-бариевые катоды начиная с 60-х годов прошлого века широко применяются в электровакуумных СВЧ-приборах миллиметрового и сантиметрового диапазонах длин волн, прежде всего в магнетронных усилителях и генераторах. Рабочая температура катодов лежит в интервале 300–700°C, при этом катод в магнетронах подвергается электронной бомбардировке со средней мощностью 5–15 W/cm². В зависимости от типа СВЧ-прибора величина максимального коэффициента вторичной электронной эмиссии σ -материала катода

должна составлять 2.4–2.9, а величина работы выхода ϕ — 2.3–2.7 eV. При этом для СВЧ-генераторов и усилителей от катодного материала требуется различное сочетание значений параметров σ и ϕ при различающейся рабочей температуре катодов.

Эмиссионные свойства и долговечность Pd-Ва-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 Pa при температуре 1070°C в течение 6–8 h [1]. Чувствительность свойств изначально двухфазных Pd-Ва-катодов к температуре и длительность времени активирования свидетельствуют о протекании в катодном материале физико-химических процессов, сопровождающихся формированием в материале новых фаз.

Режимы эксплуатации Pd-Ва-катодов в приборах различных типов (температура, средняя и импульсная мощность электронной бомбардировки, энергия бомбардирующих катод электронов) сильно различаются. Поэтому для оптимизации составов и технологий катодов под различные типы приборов необходимы адекватные физические представления, описывающие механизм формирования эмиссионных центров, обеспечивающих требуемое сочетание эмиссионных свойств новых фаз, сформировавшихся в катодном 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.

В настоящее время распространенными являются представления о „пленочном“ механизме работы Pd-Ва-катада [3–5]. Согласно данной модели, на поверхности катода формируется либо моноатомная пленка бария, либо пленка „слой кислорода–слой бария“, которые снижают потенциальный барьер на поверхности катодного материала, снижая тем самым величину φ и увеличивая величину σ . Однако, во-первых, для формирования пленки бария на поверхности катода из-за низкого значения энергии активации поверхностной диффузии не требуется столь значительное время активирования катода при достаточно высокой температуре и, во-вторых, само существование таких пленок в отсутствие внешнего потока бария при температуре выше 700°C невозможно ввиду испарения бария с поверхности или взаимодействия бария с кислородом из газовой фазы прибора [6]. В то же время существование пленок типа „слой кислорода–слой бария“ в магнетронах при повышенной температуре и наличии электронной бомбардировки поверхности катода невозможно из-за эффекта электронно-стимулированной десорбции пленок типа „слой кислорода–слой щелочно-го/щелочноземельного/редкоземельного металла“ [7,8].

В работе [1] было установлено, что после активирования Pd-Ва-катада при температуре 1000°C в течение 8 h в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ Pa на поверхности катода формируются „бугорки“ со средними линейными размерами 0.5–1 μm . В то же время активирование катода при температуре 900°C не приводит к образованию „бугорков“, при этом сам катод не обладает требуемыми эмиссионными свойствами. Исследования элементного состава „бугорков“ показали, что они содержат барий, палладий и значительное количество кислорода. Это дает основание предположить, что поверхность катодного материала после активирования состоит из фаз Pd и Pd₅Ba, а также фазы ВаО. При этом именно кристаллиты оксида бария, содержащие оптимальную концентрацию кислородных вакансий, могут обеспечить требуемые значения σ и φ Pd-Ва-катада [9]. Так как вакуум в приборах при активировании катодов высокий, а парциальный состав его невоспроизводим, то кислород из остаточных газов в приборе не может быть источником формирования кристаллитов ВаО при активировании катодов. Поэтому вопрос о механизме формирования эмиссионно-активных фаз на поверхности палладий-бариевых катодов остается открытым.

Целью настоящей работы является исследование физического механизма работы палладий-бариевых катодов, а именно исследование источника и роли кислорода в формировании фаз, прежде всего фазы ВаО, ответственных за эмиссионные свойства катодов.

1. Методики экспериментальных исследований

В соответствии с целью настоящей работы задачами исследований являлись:

- исследование размеров и кристаллографической ориентации кристаллитов фаз Pd и Pd₅Ba методом рентгеноструктурного анализа (РСА) высокого разрешения, так как растворимость кислорода и его диффузионный поток из кристаллитов, очевидно, будет зависеть от размера и ориентации кристаллитов в наноразмерной области;

- исследование химического состояния бария и палладия в катодном материале методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), так как данный метод позволяет с высокой чувствительностью определить фазовый состав материала, в том числе наличие в фазах растворенных примесей;

- исследование концентрации кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), так как данный метод позволяет непосредственно определить наличие кристаллитов оксида бария и наличие в нем кислородных вакансий. Для количественной интерпретации результатов СХПЭЭ использован метод оптической спектроскопии, позволяющий определить эффективный заряд и эффективную массу электронов кислородных вакансий в оксиде бария.

Для изготовления образцов катодных материалов в качестве исходных компонентов использовали Ва металлический (ТУ 48-4-465-85) и Pd порошкообразный марки ПдАП-1 с массовой долей Pd не менее 99.98% (ГОСТ 14836-82) фракции 20–45 μm . 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, причем для изготовления образцов катодов использовали фракцию интерметаллида 20–45 μm . Исследования в растровом электронном микроскопе показали, что частицы порошков Pd и Pd₅Ba состоят из кристаллитов размером 1–3 μm и менее. Размеры кристаллитов Pd, а также характер и содержание в них примесей, зависят от технологических параметров их производства на заводе-изготовителе и от режимов термообработки на этапе изготовления катода. Размеры кристаллитов Pd₅Ba, а также характер и содержание в них примесей, зависят от скорости охлаждения при кристаллизации, т.е. от массы навески при плавке, и режима термообработки на этапе изготовления катода.

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 μm , полученный разломом монокристалла Ge, который добавляли в количестве 20–25% в исследуемые порошки.

Здесь и далее указаны весовые проценты. Все исследования проведены с использованием $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения с длиной волны 1.54058 \AA . Положение пиков на рентгеновских спектрах с поправкой на положение пиков эталона позволило определить значения параметров кристаллической решетки кристаллитов Pd и Pd_5Ba , а уширение пиков Pd и Pd_5Ba с учетом аппаратного уширения пиков эталона — 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

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

Электронную структуру уровней кислородных вакансий в BaO исследовали с использованием оптического спектрометра T-70+UV/VIS Spectrometer фирмы PG Instruments Ltd путем регистрации спектров оптического поглощения в диапазоне длин волн $600\text{--}1100 \text{ nm}$. Шаг развертки спектров — 0.5 nm , эффективная ширина щели — 5 nm . Обработка оптических спектров позволила экспериментально определить эффективный заряд и эффективную массу электронов кислородных вакансий.

Структуру электронных уровней Pd и Ba в образцах исследовали с использованием спектрометра Theta Probe фирмы Thermo Scientific методом ЭСХА, шаг развертки спектров — 0.05 eV . Концентрацию кислородных вакансий в кристаллитах BaO исследовали методом СХПЭЭ на спектрометре Theta Probe. Обработку результатов исследований методами оптической спектроскопии, ЭСХА и СХПЭЭ проводили с использованием методик, описанных в работе [10]. Образцы для исследований изготавливали прессованием исходных порошковых компонентов в таблетки диаметром 6.7 mm и толщиной 1 mm , после чего таблетки спекали в вакууме при температуре 1100°C в течение 2 h .

2. Размеры и кристаллографическая ориентация кристаллитов в Pd и Pd_5Ba

На рис. 1 в качестве примера приведена рентгенограмма фазы $\text{Pd}_5\text{Ba}+8\%\text{Pd}$, навеска при электродуговой плавке 50 g , после размола слитка и выделения просеиванием фракции порошка $25\text{--}45 \mu\text{m}$ с добавлением в

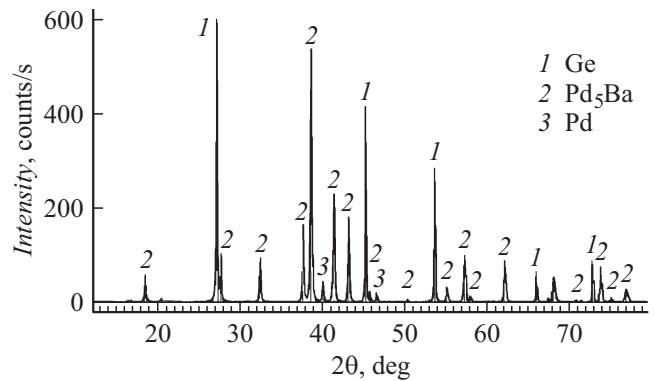


Рис. 1. Рентгенограмма фазы $\text{Pd}_5\text{Ba}+8\%\text{Pd}$, навеска при плавке 50 g , с добавлением эталона Ge.

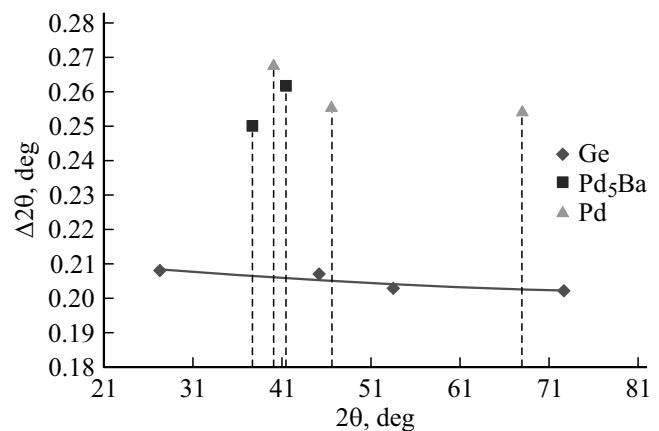


Рис. 2. Угловая зависимость уширения пиков фазы $\text{Pd}_5\text{Ba}+8\%\text{Pd}$, навеска при плавке 50 g , с добавлением эталона Ge.

качестве эталона порошка Ge фракции $20\text{--}25 \mu\text{m}$. На рис. 2 в качестве примера приведена угловая зависимость уширения пиков фазы $\text{Pd}_5\text{Ba}+8\%\text{Pd}$, навеска при плавке 50 g , с добавлением эталона — порошка Ge. Величину уширения пиков фаз Pd и Pd_5Ba , в частности на рис. 2, определяли по расстоянию от значений уширения для каждого пика фаз до кривой, описывающей угловую зависимость уширения пиков Ge, т. е. до кривой аппаратного уширения пиков.

В табл. 1 приведены сводные данные по параметрам кристаллической структуры Pd и размерам кристаллитов по кристаллографическим направлениям. Палладий имеет простую кубическую решетку с параметром элементарной ячейки для массивного образца $a = 3.8902 \text{ \AA}$ по данным базы ICDD. 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°C в течение 30 min .

В кубической кристаллической решетке наибольшей плотностью упаковки атомов является плоскость (111), поэтому при кристаллизации таких веществ направ-

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры Pd и размеры кристаллитов по кристаллографическим направлениям

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

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры фаз в слитке Pd₅Ba+Pd и размеры кристаллитов по кристаллографическим направлениям

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

лением роста кристаллов является направление [111]. Средний размер кристаллитов в образцах 1 и 3 по направлению [111] составляет 390 nm, причем различие этого размера по образцам 1 и 3 не превышает 8%, а различие параметров кристаллической решетки не превышает 5%. Однако поперечные размеры кристаллитов в исходных материалах различаются в среднем в 2 раза, что, видимо, связано с вариациями параметров технологий их производства.

Вакуумный отжиг образцов, как видно для образцов 2 и 4, приводит к увеличению размеров кристаллитов вдоль направления наибольшей плотности упаковки в среднем в 1.7 раза. В других направлениях кристаллиты материала из партии 1 после отжига изменяются мало, а в материале из партии 2 увеличиваются примерно

в 2–3 раза, причем различие в размерах кристаллитов в исходных материалах из партии 1 и 2 после отжига уменьшается. При этом отжиг приводит к изменению параметра кристаллической решетки в материалах из партии 1 и 2 примерно на 25% по отношению к значениям параметров кристаллической решетки до отжига образцов.

В табл. 2 приведены сводные данные по параметрам кристаллической структуры фаз в слитке Pd₅Ba+8% Pd и размеры кристаллитов по кристаллографическим направлениям. Образец А получен переплавкой компонентов с избытком палладия при общей массе навески 50 g, а образец В — переплавкой компонентов с избытком палладия при общей массе навески 100 g. Основное отличие образцов А и В состоит в том, что скорость

охлаждения образца В при кристаллизации меньше, чем образца А. Интерметаллид Pd_5Ba имеет гексагональную структуру с параметрами решетки $a = 5.5400 \text{ \AA}$, $c = 4.3300 \text{ \AA}$ по данным базы ICSD. Плоскостью максимальной упаковки в такой структуре является плоскость $[0001]$, поэтому и рост кристаллов протекает преимущественно по направлению (0001) .

Как видно из табл. 2, величина скорости кристаллизации интерметаллида Pd_5Ba не очень существенно влияет на размер кристаллитов вдоль направления a , однако уменьшение скорости кристаллизации приводит к увеличению размера кристаллитов вдоль направления c примерно в 10 раз. При этом независимо от скорости кристаллизации параметры кристаллической решетки интерметаллида a и c изменяются примерно одинаково, но разнонаправлено: решетка „сжимается“ вдоль направления a и „растягивается“ вдоль направления c .

Параметры кристаллической решетки кристаллитов Pd, образовавшихся после выплавки интерметаллида с избытком Pd, принципиально отличаются от параметров кристаллитов Pd из табл. 1. Размеры кристаллитов Pd после переплавки соизмеримы с размерами исходных кристаллитов Pd и Pd после отжига из табл. 1. При кристаллизации с высокой скоростью охлаждения, как видно для кристаллита Pd из образца А табл. 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 кристаллита Pd из образца В табл. 2, параметр его кристаллической решетки, несмотря на наноразмерность кристаллитов, даже превышает параметр кристаллической решетки для массивного образца Pd.

3. Химическое состояние Pd и Ba в катодном материале

На рис. 3 в качестве примера приведен участок спектра ЭСХА, относящийся к $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ уровням Pd, для образца В из табл. 2 с разбиением спектра на гауссовы пики, относящиеся к различным химическим состояниям Pd. Пики соответствуют состояниям Pd: 1 и 8 — Pd_5Ba , 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 — PdO_2 . В квадратных скобках у фаз отмечены химические элементы, растворенные в кристаллитах этих фаз и влияющие на химические сдвиги пиков. В табл. 3 приведены сводные данные по химическим состояниям палладия в образцах 1 и 2 из табл. 1 и образцах А и В из табл. 2. Спектры ЭСХА образцов 3 и 4 из табл. 1 принципиально не отличаются от спектров ЭСХА образцов 1 и 2. Для повышения однозначности расшифровки в табл. 3 приведены также результаты исследований образца 1 из табл. 1, отожженного в водороде при температуре 600°C

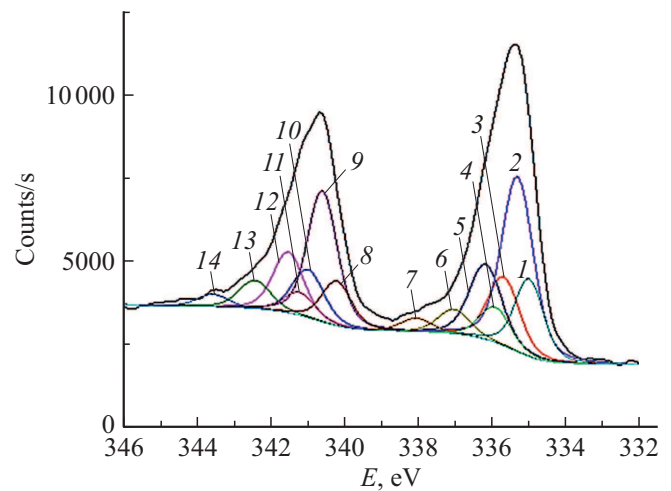


Рис. 3. Участок спектра ЭСХА, относящийся к состояниям Pd, образца В (табл. 2).

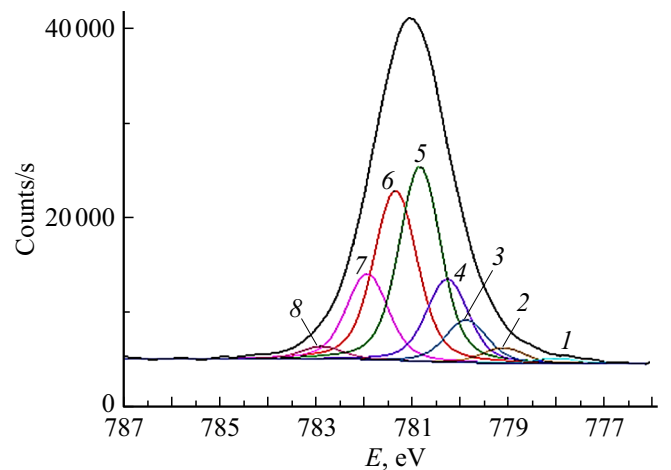


Рис. 4. Участок спектра ЭСХА, относящийся к состояниям Ba, образца В (табл. 2).

в течение 30 min, а затем в вакууме при температуре 1000°C в течение 1 h. Воспроизводимость положения гауссовых пиков различных химических состояний Pd в различных образцах составляет 0.02 eV, ширина всех пиков на половине высоты лежит в интервале 0.95–1.01 eV.

На рис. 4 приведен спектр ЭСХА, относящийся к $3d_{5/2}$ уровню Ba для образца В. Пики соответствуют состояниям Ba: 1 — $Pd_5Ba[H]$, 2 — $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$, 3 — $Pd_5Ba[C]$, 4 — $Pd_5Ba[O;H]$, 5 — Pd_5Ba , 6 — $Pd_5Ba[O]$, 7 — $BaO_{(1-x)}$, 8 — $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$. В табл. 4 приведены сводные данные по химическим состояниям Ba 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°C в течение 2 h.

Сдвиги электронных уровней элементов зависят от химического окружения элемента, в частности, от величины электронного средства окружающих атомов.

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

№ n/n	Фаза	Pd № 1 (табл. 1)			Pd ₅ Ba+8%Pd (табл. 2)	
		Исходный	Отжиг в вакууме	Отжиг в H ₂ и вакууме	Образец А	Образец В
		E, eV/I, counts/s	E, eV/I, counts/s	E, eV/I, counts/s	E, eV/I, counts/s/	E, eV/I, counts/s
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	-/-	-/-

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

№	Фаза	Фаза В, E, eV/I, counts/s	Фаза А, E, eV/I, counts/s	Катодный материал Pd+5% фазы В, E, eV/I, counts/s	Катодный материал Pd+5% фазы А, E, eV/I, counts/s
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	-	-

Поэтому расшифровку химических состояний Pd и Ва в различных образцах материалов проводили с учетом известных значений электронного сродства χ элементов: $\chi = 0.56$ eV для Pd, $\chi = 0.75$ eV для H, $\chi = 1.27$ eV для C, $\chi = 1.46$ eV для O, $\chi = 3.62$ eV для Cl, $\chi = 0$ eV для Ва. Воспроизводимость 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 eV. Отметим, что ширина пиков Ва в оксидных системах (металлопористые, скандатные, оксидные катоды) составляет ≈ 2 eV из-за поляризации и зарядки поверхности диэлектриков [10].

На рис. 4 и в табл. 4 фаза BaO_(1-x) — кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии, фаза Ba_(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 Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y на фоне шумов (два правых нижних столбца табл. 4). У пиков 1, 3, 4 и 6 табл. 4 в квадратных скобках указаны элементы, растворенные в кристаллитах фазы Pd₅Ba.

На рис. 5 приведена корреляционная диаграмма между отклонением $y = \Delta a$ параметра кристалличе-

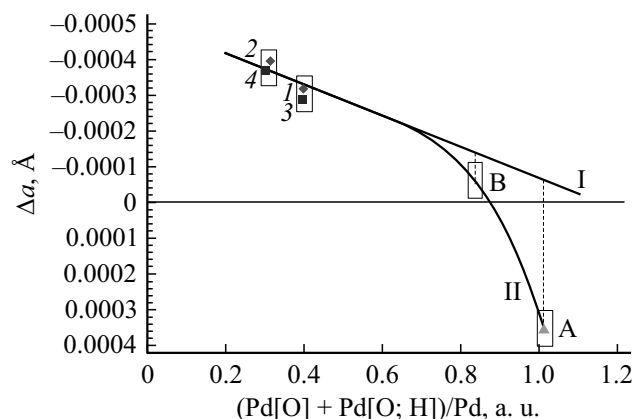
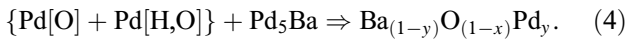
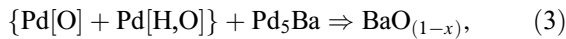


Рис. 5. Корреляционная диаграмма в координатах $y = \Delta a$; $x = \{Pd[O] + Pd[H,O]\}/Pd$.

ской решетки Pd от значения для массивного образца палладия, у которого $a = 3.8902$ Å, и суммарным относительным содержанием кислорода и гидроксильных групп в образцах, определенным методом ЭСХА $x = \{Pd[O] + Pd[H,O]\}/Pd$. На рис. 5 экспериментальные точки 1–4 соответствуют образцам 1–4 табл. 1, а экспериментальные точки А и В — фазам Pd из образцов А

и В табл. 2. Прямая I — линейная экстраполяция изменения параметра решетки палладия при содержании в нем только примесей кислорода, нелинейная кривая II — изменение параметра решетки палладия при наличии в нем примесей и кислорода, и водорода. Прямоугольники на рис. 5 отражают области экспериментальной погрешности.

Анализ результатов рис. 5 показывает, что вакуумный отжиг палладия, как и следовало ожидать, снижает содержание кислорода в палладии. Однако в кристаллитах избыточного палладия в образцах материалов А и В наблюдается повышенное содержание кислорода, в том числе в составе гидроксильных групп. Именно данный кислород ответствен за формирование кристаллитов ВаО в палладий-бариевых катодных материалах по схемам



Данный механизм формирования кристаллитов оксида бария в палладий-бариевых катодных материалах объясняет то обстоятельство, что в процессе разработки и использования палладий-бариевых катодов выплавка фазы Pd₅Ba всегда осуществляется с избытком палладия, что обеспечивает формирование запаса кислорода, необходимого для протекания процессов (3) и (4). При формировании в катодном материале кристаллитов оксида бария ВаО_(1-x), содержащего кислородные вакансии, может иметь место растворение в данных кристаллитах атомов палладия с формированием фазы Ва_(1-y)О_(1-x)Рd_y. Кристаллиты этих фаз, действительно, наблюдаются методом ЭСХА.

4. Концентрация кислородных вакансий в кристаллитах ВаО

Исследование электронной концентрации в различных фазах катодных материалов были проведены методом СХПЭЭ при энергии первичных электронов 1000 eV. На рис. 6 в качестве примера приведен спектр СХПЭЭ для образца В, описанного выше.

Спектр на рис. 6 для повышения чувствительности получен численным дифференцированием спектра распределения вторичных электронов вблизи пика упруго отраженных электронов. В спектре выделены гауссовы пики, пронумерованные в порядке возрастания энергии потерь, с использованием стандартного пакета программ спектрометра. Ширина всех пиков на половине высоты составляет 1.20–1.40 eV.

Характеристические потери в фазах катодных материалов обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазменных колебаний электронов в зонах проводимости кристаллитов фаз Pd₅Ba и Pd, а также объемных и поверхностных плазменных колебаний электронов на уровнях кислородных вакансий в кристаллитах фазы

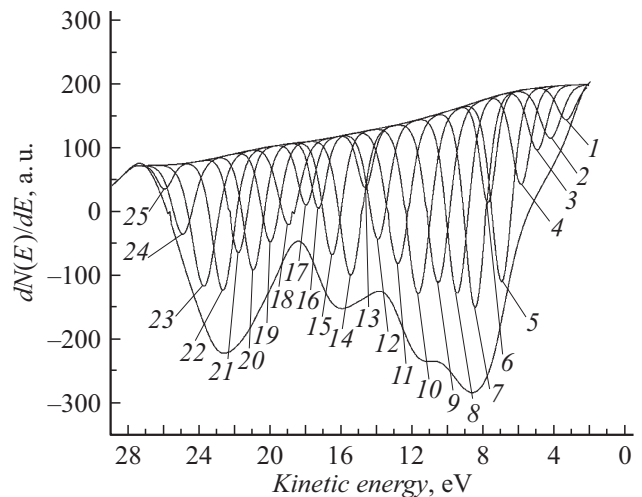


Рис. 6. Спектр СХПЭЭ для образца В состава Pd₅Ba+8% Pd.

ВаО_(1-x) и фазы Ва_(1-y)О_(1-x)Рd_y. При этом потери энергии электронов в каждой фазе составят

$$\Delta E = n_1 \Delta E_{vol} + n_2 \Delta E_{surf}, \quad (5)$$

где n_1 и n_2 — целые числа, ΔE_{vol} и ΔE_{surf} — соответственно энергии возбуждения объемного и поверхностного плазмонов. Для оксидных фаз ВаО_(1-x) и Ва_(1-y)О_(1-x)Рd_y они определяются известными соотношениями [10]:

$$\Delta E_{vol} = \sqrt{\frac{e^{*2} N_V \hbar^2}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad \Delta E_{surf} = \sqrt{\frac{e^{*2} N_S \hbar^2}{2 \epsilon \epsilon_0 m^*}}. \quad (6)$$

Здесь N_V и N_S — концентрации кислородных вакансий в объеме и на поверхности оксидов соответственно, m^* — эффективная масса электронов кислородной вакансии, e^* — эффективный заряд электронов, \hbar — постоянная Планка, ϵ — диэлектрическая проницаемость оксида, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Для фаз Pd₅Ba и Pd, имеющих металлический тип проводимости, соотношения (6) напрямую неприменимы. Однако в рамках одноэлектронной модели металлов рассмотрение плазменных колебаний приводит к соотношениям (6), если формально положить $\epsilon = 1$, $e^*/e = 1$, $m^*/m = 1$. При этом рассчитанные по соотношениям (6) значения электронной концентрации, конечно, не будут равны их истинным значениям в данных металлических фазах, но позволяют оценить изменение концентрации электронов в зоне проводимости данных фаз при наличии в них примесей, например кислорода и водорода, концентрации которых зависят от технологии материалов. В табл. 5 в качестве примера приведена схема расшифровки спектра, приведенного на рис. 6. Индексами s и v обозначены соответственно поверхностный и объемный плазмоны.

Для каждой регистрируемой фазы в табл. 5 в соответствии с соотношением (5) были выделены

Таблица 5. Схема расшифровки спектра рис. 2

№	E, eV	BaO _(1-x)			Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y		Pd		Pd ₅ Ba	
		Ряд 1	Ряд 2	Ряд 3	Ряд 4	Ряд 5	Ряд 6	Ряд 7	Ряд 8	Ряд 9
—	0	0 s.			0 s.		0 s.		0 s.	
1	3.49	1 s.								
2	4.24				1 s.					
3	4.99		0 s.+1 v.							
4	5.90					0 s.+1 v.				
5	7.00	2 s.					1 s.			
6	7.77								1 s.	
7	8.49		1 s.+1 v.		2 s.					
8	9.50			0 s.+2 v.				0 s.+1 v.		
9	10.57	3 s.				1 s.+1 v.				0 s.+1 v.
10	11.69		2 s.+1 v.							
11	12.84				3 s.					
12	13.98	4 s.		1 s.+2 v.			2 s.			
13	14.68					2 s.+1 v.				
14	15.50		3 s.+1 v.						2 s.	
15	16.55				4 s.			1 s.+1 v.		
16	17.32	5 s.		2 s.+2 v.		3 s.+1 v.				
17	18.02									1 s.+1 v.
18	19.00		4 s.+1 v.							
19	20.03			3 s.+2 v.						
20	20.99	6 s.			5 s.		3 s.			
21	21.83					4 s.+1 v.				
22	22.69		5 s.+1 v.							
23	23.76			4 s.+2 v.				2 s.+1 v.	3 s.	
24	24.96	7 s.								
25	25.98				6 s.	5 s.+1 v.				2 s.+1 v.

Таблица 6. Электронная концентрация и концентрация кислородных вакансий в различных образцах

№	Фаза	Параметр	Фаза В	Фаза А	Катодный материал Pd+5% фазы В
1	Pd	E_{vol} , eV	9.47	9.66	9.47
		E_{surf} , eV	7.06	7.00	7.01
		N_V , m ⁻³	$6.51 \cdot 10^{28}$	$6.77 \cdot 10^{28}$	$6.50 \cdot 10^{28}$
		N_S , m ⁻³	$7.24 \cdot 10^{28}$	$7.11 \cdot 10^{28}$	$7.13 \cdot 10^{28}$
2	Pd ₅ Ba	E_{vol} , eV	10.58	10.65	10.58
		E_{surf} , eV	7.80	7.84	7.65
		N_V , m ⁻³	$8.12 \cdot 10^{28}$	$8.23 \cdot 10^{28}$	$8.13 \cdot 10^{28}$
		N_S , m ⁻³	$8.84 \cdot 10^{28}$	$8.93 \cdot 10^{28}$	$8.50 \cdot 10^{28}$
3	BaO _(1-x)	E_{vol} , eV	5.01	5.32	5.02
		E_{surf} , eV	3.51	3.53	3.48
		N_V , m ⁻³	$1.76 \cdot 10^{25}$	$1.99 \cdot 10^{25}$	$1.77 \cdot 10^{25}$
		N_S , m ⁻³	$1.73 \cdot 10^{25}$	$1.75 \cdot 10^{25}$	$1.70 \cdot 10^{25}$
4	Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y	E_{vol} , eV	6.35	6.02	6.25
		E_{surf} , eV	4.09	4.42	4.00
		N_V , m ⁻³	$1.97 \cdot 10^{25}$	$1.77 \cdot 10^{25}$	$1.91 \cdot 10^{25}$
		N_S , m ⁻³	$1.63 \cdot 10^{25}$	$1.91 \cdot 10^{25}$	$1.57 \cdot 10^{25}$

несколько рядов плазменных потерь, по которым с использованием соотношений (6) определены электронные концентрации в фазах Pd₅Ba и Pd и кон-

центрации кислородных вакансий в фазах BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y, приведенные в табл. 6. Для фаз BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Pd_y эффективные заряды и

эффективные массы электронов кислородных вакансий определены по методике [10] методом оптического поглощения: $e^*/e = 1.57$, $m^*/m = 4.16 \cdot 10^{-4}$ для фазы $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$ и $e^*/e = 1.39$ и $m^*/m = 4.68 \cdot 10^{-4}$ для фазы $VaO_{(1-x)}$. Методика определения данных параметров основана на том обстоятельстве, что уровни кислородных вакансий в фазах $VaO_{(1-x)}$ и $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$ расщепляются, что обусловлено неупорядоченным пространственным распределением кислородных вакансий в этих оксидных фазах [9]. При этом величина расщепления электронного уровня кислородных вакансий составляет 45 meV для фазы $VaO_{(1-x)}$ и 40 meV для фазы $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$. Уменьшение величины расщепления электронного уровня кислородных вакансий в кристаллитах фазы $VaO_{(1-x)}$ при появлении в них микропримесей Pd свидетельствует о возникновении определенной степени упорядочения в пространственном распределении кислородных вакансий. Для сравнения растворение в фазе $VaO_{(1-x)}$ атомов Ca и Sr приводит к увеличению расщепления уровня кислородных вакансий соответственно до 65 и 62 meV, т.е. к увеличению степени беспорядка, а одновременное растворение указанных примесей снижает его до 45 meV, что означает появления определенной степени упорядочения.

При соотнесении рядов 1–3, 4–5, 6–7 и 8–9 соответствующим фазам было учтено следующее. Протекание реакций образования кристаллитов VaO по схемам (3) и (4) определяется только термодинамикой процессов, при этом различие значений энергии Гиббса образования фаз $VaO_{(1-x)}$ и $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$ будет незначительным из-за малости концентрации Pd, растворенного в кристаллитах VaO . Поэтому и концентрации кислородных вакансий в указанных фазах должны отличаться мало. Однако в фазах $VaO_{(1-x)}$ и $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$ может существенно различаться диффузионная подвижность ионов кислорода по кислородным вакансиям из-за упорядочения вакансий в фазе $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$ [10]. Поэтому соотношение количества данных фаз в катоде скажется на его эмиссионной долговечности. Электронная концентрация в фазе Pd_5Va должна быть выше, чем в фазе Pd, так как Pd имеет полностью заполненную d -оболочку, а Va имеет два s -электрона на внешней оболочке. При этом соотношение значений электропроводности указанных фаз может быть иным из-за различия конфигураций поверхности Ферми в этих фазах, различия длины свободного пробега электронов относительно рассеяния.

Величина концентрации кислородных вакансий в фазах $VaO_{(1-x)}$ и $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$, сформировавшихся в Pd-Va-катоде на этапе его изготовления, меньше концентрации кислородных вакансий в фазе $VaO_{(1-x)}$, которая, как было показано в работе [10], формируется в металлопористом и скандатном катоде. А это означает [9], что величины σ и φ для Pd-Va-катада должна быть иными, чем указанные параметры для металлопористого или скандатного катодов, что в действительности и наблюдается на практике [1,3–5].

Заключение

Результаты исследований позволили сформулировать „кристаллитную“ модель работы Pd-Va-катодов СВЧ-приборов, которая принципиально отличается от известной „пленочной“ модели работы таких катодов. Суть модели состоит в следующем:

- компоненты Pd-Va-катодов имеют нанокристаллитную структуру, при этом размеры кристаллитов по различным кристаллографическим направлениям могут сильно различаться и зависят от технологической предыстории материалов;

- технологическая предыстория определяет и значения параметров кристаллической структуры нанокристаллитов, которые зависят также и от типа и концентрации растворенных в них микропримесей;

- диффузионная подвижность микропримесей (С, О, Н), а также компонентов катодного материала (Va, Pd), зависящая от размеров и параметров решетки нанокристаллитов по кристаллографическим направлениям, определяет эффективность формирования новых фаз на этапе активирования катода, которые, в свою очередь, определяют его эмиссионные свойства;

- эмиссионные свойства Pd-Va-катодов определяют кристаллиты фазы $VaO_{(1-x)}$ и фазы $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$, содержащие кислородные вакансии и формирующиеся на этапе изготовления и активирования катода, при этом „поставщиком“ кислорода для образования данных кристаллитов являются кристаллиты Pd, преимущественно те, которые прошли электродуговую переплавку в качестве избыточной фазы при синтезе интерметаллида Pd_5Va , а „поставщиком“ бария являются кристаллиты фазы Pd_5Va ;

- в фазах $VaO_{(1-x)}$ и $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$, несмотря на близость значений концентрации кислородных вакансий, может существенно различаться диффузионная подвижность ионов кислорода по кислородным вакансиям из-за упорядочения вакансий в фазе $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$, поэтому соотношение количества данных фаз в катоде будет определять его эмиссионную долговечность.

Список литературы

- [1] Автореф. канд. дис. *Ли И.П.* Формирование структуры и физических свойств катодов для разработки малогабаритных магнетронов с безнакальным: 01.04.07. М., 2012. 123 с.
- [2] *Савицкий Е.М.* Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 269 с.
- [3] *Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В.* // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2008. Вып. 4 (497). С. 3–22.
- [4] *Дюбуа Б.Ч., Земчихин Е.М., Култашев О.К., Макаров А.П., Негирев А.А., Поливникова О.В., Рожков С.Е.* // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. Вып. 4 (519). С. 196–199.
- [5] *Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н.* // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1 (509). С. 5–25.

- [6] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов: справочник. Изд. 4-е, перераб. и доп. Киев: Наук. думка, 1981. 340 с.
- [7] *Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д.* // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 945–952.
- [8] *Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А.* // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 5. С. 940–944.
- [9] *Капустин В.И.* // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
- [10] *Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 105–115. [*Kapustin V.I., Li I.P., Shumanov A.V., Lebedinskii Yu.Yu., Zablotskii A.V.* // Techn. Phys. 2017. Vol. 62. N 1. P. 116–126.]