

Синтез и анализ наноразмерных кристаллитов тройных карбонатов бария-стронция-кальция для катодов СВЧ приборов

В.И. Капустин¹, И.П. Ли², Н.Е. Кожевникова², М.Б. Карсакова², Э.Ф. Худайгулова³

¹ МИРЭА-Российский технологический университет

²АО «Плутон»

³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Аннотация: В работе представлены основные результаты проведения разработки технологии синтеза наноразмерных кристаллитов тройных карбонатов бария-стронция-кальция, а также использования методов растровой микроскопии и рентгеноструктурного анализа для контроля качества такого карбоната, используемого в качестве компонента катодного материала для СВЧ приборов.

Ключевые слова: катодные материалы, оксидный катод, рентгеноструктурный анализ.

1. Введение

Тройные карбонаты бария-стронция-кальция различных марок широко используются для нанесения оксидных покрытий на катоды электровакуумных приборов. Из всех типов катодов в электровакуумных приборах оксидные катоды являются одним из самых распространенных, так как сочетают в себе эффективность, долговечность, работу при относительно небольших температурах и сравнительно небольшую стоимость. Выбор способа получения тройного карбоната бария-стронция-кальция и способа его нанесения на катод зависит от того какие требования предъявляются к оксидному катоду в данном конкретном случае. Известны способы получения мелкозернистых карбонатов со средним размером частиц 1-2 мкм, если вести их осаждение в водометанольной среде или добавляя в раствор нитратов другие органические растворители [1-4]. Мелкие кристаллы карбонатов позволяют получать плотные, гладкие и однородные покрытия, которые, по сравнению с шероховатыми и рыхлыми оксидными слоями, обладают рядом свойств, позволяющих более успешно эксплуатировать их в приборах [4].

Целью работы являлась разработка технологии синтеза мелкодисперсного тройного карбоната бария-стронция-кальция, состоящего из наноразмерных кристаллитов, а также разработка метода контроля размеров частиц и кристаллитов такого карбоната для применения его в качестве компонента катодного материала для СВЧ приборов.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Мелкодисперсный тройной карбонат, представленный на снимке с растрового электронного микроскопа (РЭМ) на рисунке 1 получали медленным приливанием трех молярного водного раствора карбоната аммония, стабилизированного аммиаком, к одно молярному водному раствору соответствующих азотнокислых солей при температуре растворов 25°C. Средний размер зерна, измеряемый по методу газопроницаемости Козени-Кармана на приборах серии ПСХ для данного образца равен 0,5 мкм. На снимке с растрового электронного микроскопа видно, что наиболее крупные зерна представляют собой сферолиты размером до 2 мкм.

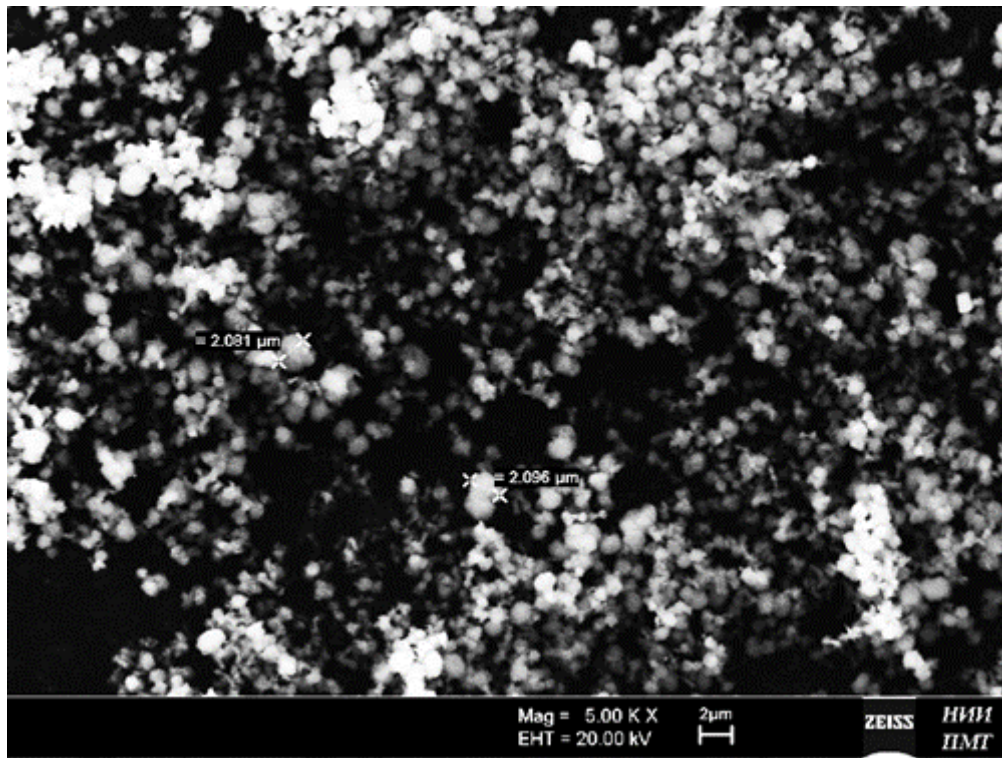


Рисунок 1. Мелкодисперсный тройной карбонат.

Для сравнения на рисунке 2 в том же масштабе дан образец, представляющий собой использующийся в производстве в качестве компонента катодного материала для СВЧ приборов тройной карбонат марки КТА 1-6, его средний размер зерна измеряемый на приборах серии ПСХ равный 1,9 мкм.

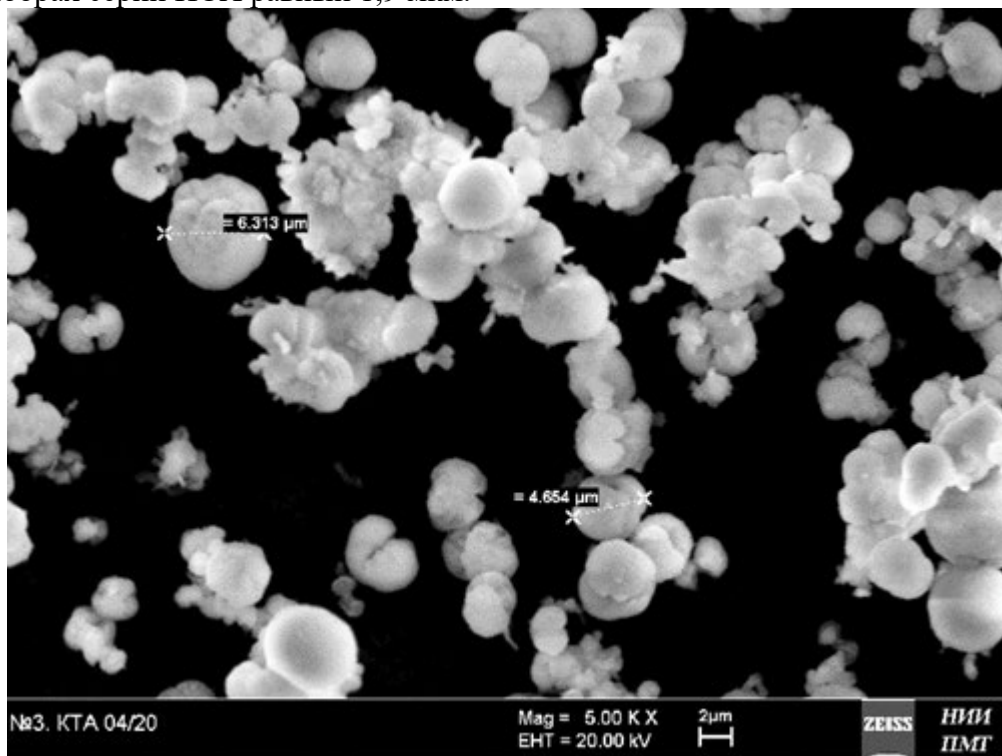


Рисунок 2. Тройной карбонат марки КТА 1-6

В обоих образцах каждый сферолит состоит из отдельных удлиненных кристаллов, расположенных радиально около одного центра. Каждый кристалл в свою очередь состоит из кристаллитов (рисунок 3), размер которых можно установить при помощи рентгеноструктурного анализа (РСА).

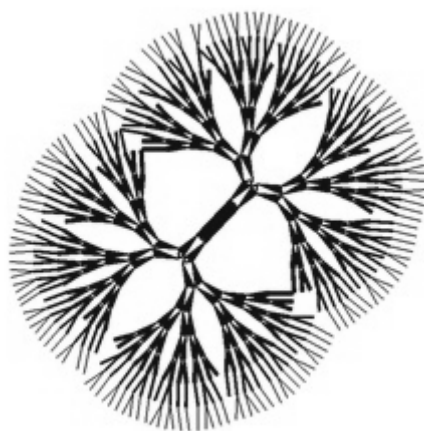


Рисунок 3. Структура частиц тройного карбоната.

Мелкодисперсный тройной карбонат исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием добавления в анализируемый материал порошка германия в качестве внутреннего эталона (рисунок 4).

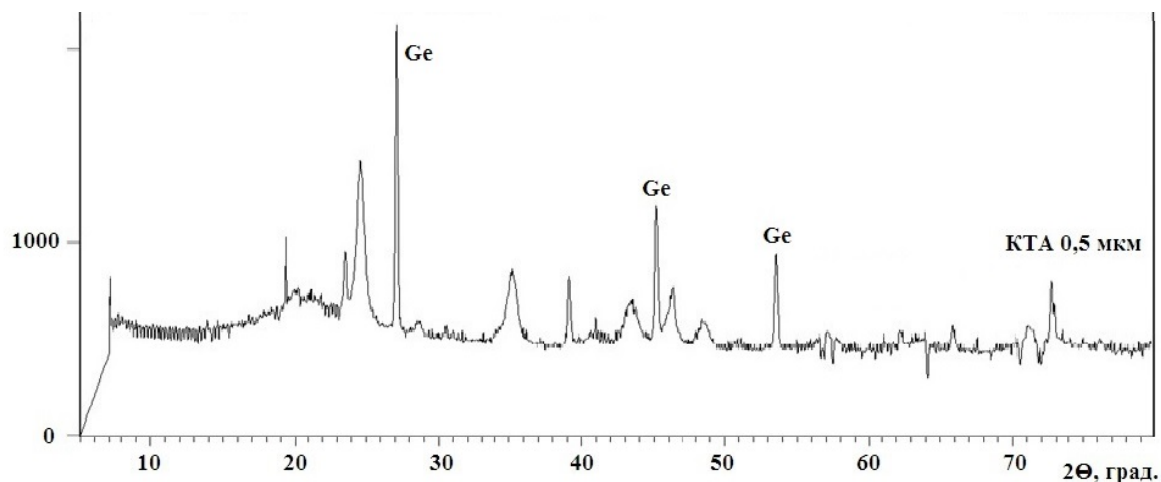


Рисунок 4. Дифрактограмма мелкодисперсного тройного карбоната.

Дифрактограмма изучаемого в данной работе образца свидетельствует о его однофазности. Для образца были определены параметры кристаллической решётки, так же было выяснено, что все образец обладает гексагональной симметрией. Для учёта поправок был введён Ge как эталонный образец.

Можно заметить, что ширина пиков превосходит ширину эталонного Ge в несколько раз. Причиной такого уширения может быть:

1. Наноразмеры зёрен изучаемого вещества;
2. Аморфизация изучаемого вещества;

Как видно из рисунка 5 полная ширина на половине высоты пиков превосходит полную ширину на половине высоты эталонного Ge примерно в 3 раза.

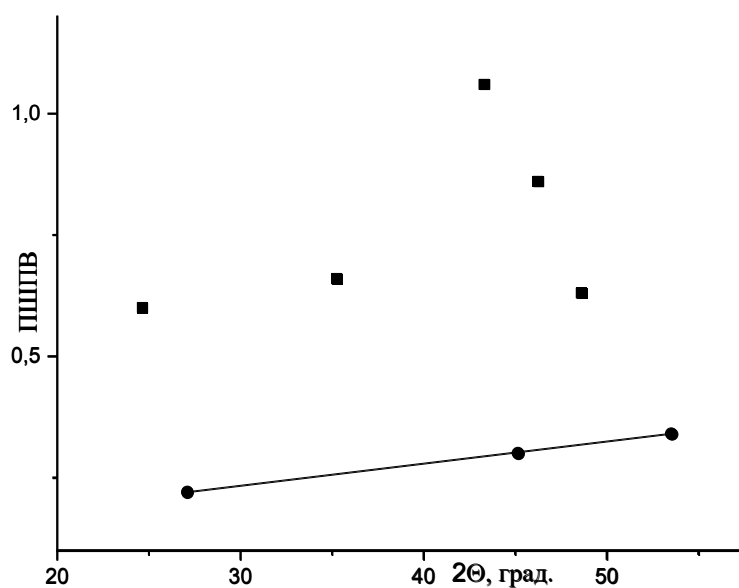


Рисунок 5. Полная ширина на половине высоты для рефлексов состава КТА 1-6. Кружками обозначена ПШПВ эталонного образца Ge, квадратами обозначена ПШПВ основных рефлексов

Используя формулу Селюкова-Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{\Delta \cos\theta}$$

где L – размер кристаллитов, k – коэффициент, зависящий от формы частиц ($k \approx 1$), λ – длина волны излучения, Δ – полная ширина на половине высоты рефлексов в радианах, $\cos\theta$ – угол на котором находится рефлекс в радианах, были рассчитаны размеры кристаллитов для разных кристаллографических направлений (таблица 1)

Таблица 1. Расчет размеров кристаллитов по направлению для образца КТА 0,5 мкм

Фаза	Параметры ячейки, Å	Изменение параметров ячейки, Å	Индекс направления (hkl)	Размеры кристаллитов по направлению, нм
КТА 0,5 мкм	a = 8.630(8) b = 8.630(8) c = 6.091(1)	$\Delta a = -0.0120(5)$ $\Delta b = -0.0120(5)$ $\Delta c = 0.0054(5)$	200	39,9
			111	16,1
			121	12,8
			310	12,4
			103	31,9

3. Заключение

Таким образом по результатам расчётов, проведённых, используя формулу Селюкова-Шеррера можно сделать вывод, что уширение рефлексов по отношению к эталонному образцу вызвано наноразмерами кристаллитов. Следовательно, медленным приливанием трех молярного водного раствора карбоната аммония, стабилизированного аммиаком, к одно молярному водному раствору соответствующих азотнокислых солей при температуре растворов 25°C можно получать мелкодисперсный тройной карбонат бария-стронция-кальция с частицами, имеющими средний размер порядка 0,5 мкм и состоящими из наноразмерных кристаллитов без добавления в процессе осаждения метанола или других органических веществ.

Список литературы

1. Способ изготовления эмиссионного материала для оксидных катодов// Патент РФ № 2019878 26.02.1992 Класс патента: H01J9/04 / Александров Е.М.; Шофман Г.С.; Лубянецкая К.Ф.; Фельдман Ф.С.
2. Коган Р.Н., Лавров И.С., научно-технический бюллетень ОКБ завода «Светлана», 1958, 8, 33.
3. Способ получения мелкодисперсных порошков тройных и двойных карбонатов щелочноземельных элементов// Патент РФ № 180572 1966.03.26 Класс патента: C01F 11/18 / Артюшенко А.И., Батура З.Е., Кривобок В.И., Находнова А.П.
4. Кудинцева Г.А., Мельников А.И., Морозов А.В., Никонов Б.П. Термоэлектронные катоды. – М. Энергия, 1966. – 368с.