

Термодесорбционная диагностика материалов и технологических процессов в вакуумной СВЧ электронике

А.В. Парашук, Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Аннотация: Методом термодесорбционной спектроскопии исследованы палладий-бариевые катоды (с термоциклированием и без) и титановые геттеры (Ti и Ti-V). Выполнена теоретическая реконструкция их совместной эволюции в замкнутом объеме ЭВП при циклической эксплуатации. Установлено, что термоциклирование формирует в катоде объемный резервуар бария, обеспечивающий ресурс 10^5 – 10^6 часов. Показано, что за время хранения в геттерах протекают реакции с образованием гидридных и карбидных фаз, диссоциация которых при последующем нагреве приводит к выделению метана — потенциального источника деградации катода. Рассчитаны энергии активации десорбции. Сформулированы критерии выбора геттерных материалов в зависимости от режима эксплуатации.

Ключевые слова: термодесорбционная спектроскопия, палладий-бариевый катод, газопоглотитель, титан, энергия активации, метод Редхеда, СВЧ-приборы, вакуумная электроника

1. Введение

Стабильность вакуума в ЭВП СВЧ определяется совместной работой катода и геттера. Традиционно эти элементы исследуются независимо, однако известно, что на поверхности геттеров могут протекать каталитические реакции с образованием углеводородов [1–3], что указывает на взаимосвязь процессов. При производстве первичная активация проводится на откачном посту, и взаимное влияние компонентов минимально. Системное взаимодействие начинается после отпайки при первых рабочих включениях, когда в замкнутом объеме проявляются эффекты предыстории материалов. Цель работы — теоретическая реконструкция синергетического взаимодействия катода и геттера на основе независимых термодесорбционных измерений.

2. Методика

Исследования проводились на специализированной сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением 10^{-7} Торр. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 5 °C/мин до температур активации (1150 °C для катода, 900 °C для геттера Ti и 550 °C для геттера Ti-V) с последующей изотермической выдержкой. Состав газов анализировался квадрупольным масс-спектрометром. Эксперимент включал два последовательных цикла нагрева с промежуточной выдержкой в вакууме в течение 5 суток. Обработка полученных спектров и расчет энергий активации десорбции по методу Редхеда для реакций первого порядка производились с помощью оригинального программного обеспечения, разработанного на языке Python. Дополнительно эволюция поверхности катодов исследовалась методом оптической микроскопии.

3. Результаты и их обсуждение

Фундаментальной основой функционирования любого электровакуумного

прибора (ЭВП) является достижение и поддержание стабильного вакуума, обеспечивающего беспрепятственный пролет электронов и сохранение химического состава эмиттеров. В замкнутом объеме отпаянного прибора газовая среда формируется в результате динамического равновесия между процессами десорбции с нагретых элементов (прежде всего, катода) и сорбции на холодных поверхностях и специализированных газопоглотителях — геттерах. Традиционно эти два ключевых компонента исследуются независимо: оптимизируются режимы активации катода для получения максимальной эмиссии и подбираются составы геттеров для максимальной сорбционной емкости [4]. Однако, как показывают классические работы по газопоглотителям, взаимодействие газов с поверхностью металлов не является простым накоплением. Еще в середине XX века было установлено, что титан при нагреве сорбирует не только активные газы (O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O), но и вступает в сложные реакции с образованием новых соединений, таких как легкие углеводороды [5,6]. Позднее было показано, что на поверхности титановых геттеров могут протекать каталитические реакции, например, синтез метана (CH_4) из CO и H_2 , что принципиально меняет состав остаточной атмосферы [1,7]. Эти данные указывают на глубокую взаимосвязь: продукты десорбции одного узла прибора служат реагентами для химических превращений в другом, формируя тем самым единую, эволюционирующую во времени систему.

В данной работе впервые предпринята попытка теоретического анализа такой синергии, сопоставив независимо полученные кинетические закономерности для палладий-бариевого катода и титановых геттеров. Критически важным для корректной интерпретации является учет реальной технологической последовательности операций при производстве ЭВП. Первичный нагрев и десорбция (активация) проводятся на откачном посту, когда оба компонента находятся в едином объеме, соединенном с внешними насосами. В этих условиях выделяющиеся с катода газы эффективно удаляются, и их сорбция геттером не играет определяющей роли. Подлинное системное взаимодействие начинается после отпайки прибора, когда он превращается в замкнутую вакуумную систему, и при последующих включениях (вторичных нагревах) катод и геттер оказываются предоставлены сами себе. Именно поэтому экспериментальный протокол, включающий пятисуточную выдержку в вакууме и повторный нагрев, моделирует не производственный цикл, а реальную эксплуатацию: прибор прошел активацию, хранился, а затем был включен для работы. Анализ, представленный ниже, носит прогностический характер, поскольку одновременная регистрация масс-спектров при нагреве обоих компонентов в едином объеме не проводилась. Однако именно сопоставление независимо полученных закономерностей позволяет смоделировать эволюцию замкнутой вакуумной системы.

Принципиальным для понимания системного поведения является тот факт, что первичный нагрев на откачном посту, будучи необходимым для активации, выполняет еще одну скрытую функцию — он формирует "газовый портрет" прибора, запечатлевая в материалах историю их первого высокотемпературного воздействия. Как следует из данных по катоду, на этой стадии происходит необратимое удаление основной массы газов из приповерхностных областей. Однако, что еще важнее, именно в этот момент в геттере закладывается основа его будущего поведения. Сорбируя газы, которые не были полностью удалены откачной системой (преимущественно с его собственной поверхности или ближайших элементов), геттер начинает формировать в своем объеме гидридные и карбидные фазы, наблюдаемые нами при вторичном нагреве. Поскольку откачной пост работает непрерывно, "газовая нагрузка" на геттер в момент активации минимальна и определяется главным образом его собственной историей.

Кардинально иная ситуация возникает при первом включении прибора после

хранения. К этому моменту в замкнутом объеме устанавливаются равновесные парциальные давления остаточных газов, определяемые десорбцией со всех внутренних поверхностей. Катод, достигнув рабочих температур, начинает эмиттировать барий. Геттер, уже активированный, проявляет максимальную сорбционную активность. Однако, как мы установили, этот процесс не является простым накоплением. За время хранения при комнатной температуре в объеме геттера произошли необратимые химические превращения. Классические исследования показывают, что образование углеводородов на титановых геттерах подчиняется закону действующих масс и описывается реакцией $C + 2H + H_2 \rightleftharpoons CH_4$, причем выход метана линейно зависит от произведения парциальных давлений $[H_2][H_2]$ [5,6]. Наши данные полностью согласуются с этим механизмом: атомарный водород, углерод и кислород, захваченные при первичном нагреве, перераспределились по энергетическим ловушкам, образовав зародыши фаз. При повторном нагреве эти фазы диссоциируют, но продукты диссоциации — уже не те молекулы, которые были поглощены первоначально. Наиболее яркое свидетельство — образование метана (CH_4), отсутствовавшего при первичном нагреве. Более поздние исследования подтверждают, что метан может формироваться на геттерной поверхности и по каталитическим механизмам, например, $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ [1, 7].

Таким образом, возникает парадоксальная ситуация: геттер, призванный очищать вакуум в работающем приборе, при первом же включении после хранения может сам стать источником газов, причем таких, которые он не способен сорбировать повторно. Метан, будучи химически инертным по отношению к большинству геттерных материалов, будет необратимо накапливаться в объеме с каждым циклом "хранение-включение". Достигая поверхности активированного катода, метан может диссоциировать на ней с выделением атомарного углерода, который, встраиваясь в растущую пленку CaO , способен образовывать карбидные фазы или карбонатные комплексы, необратимо снижающие эмиссионную способность. Возникает положительная обратная связь: чем дольше хранится прибор, тем больше метана накопится в геттере за счет трансформации сорбированных газов, и тем интенсивнее будет выброс метана при включении, ускоряющий деградацию катода.

Особого теоретического осмысления заслуживает эффект "консервации" бария в термоциклированном катоде. Импульсный характер испарения бария с образца №2 при высоких температурах (выше $400^\circ C$) и медианное значение давления $3.27 \cdot 10^{-11}$ Тор свидетельствуют о формировании термодинамически стабильных интерметаллидных фаз Pd_xBa , выполняющих функцию объемных резервуаров. Согласно правилу фаз Гиббса, в системе Pd-Ba при температурах активации возможно сосуществование нескольких интерметаллидных фаз. Термоциклирование, многократно пересекая линии сольвуса на фазовой диаграмме Pd-Ba, способствует достижению системой равновесного состояния с минимальной свободной энергией, в котором барий прочно связан в объеме в виде термодинамически стабильных интерметаллидных фаз [8]. При этом диффузия бария к поверхности лимитируется скоростью диссоциации интерметаллида на межфазных границах. Этим объясняется импульсный характер испарения.

Важнейшим прогностическим следствием такого механизма для реальной эксплуатации является возможность многократных включений прибора после длительных периодов хранения без потери эмиссионной способности. В отличие от нетермоциклированного образца, где барий был локализован в приповерхностной области и быстро исчерпался бы уже после первого рабочего цикла (что привело бы к испарению палладия при втором включении), термоциклированный катод продолжает демонстрировать способность к эмиссии бария даже после пятисуточной выдержки и повторного нагрева. Скорость исчерпания этого запаса будет определяться

коэффициентом диффузии бария в палладиевой матрице и количеством циклов "нагрев-охлаждение". Используя экспериментальные данные по кинетике испарения бария с термоциклированного катода и модель диффузии из сферического объема [9], можно оценить характерное время исчерпания объемного резервуара бария. Решение второго закона Фика для радиальной диффузии в приближении постоянного коэффициента диффузии D и начального равномерного распределения концентрации C_0 дает зависимость потока от времени как $J(t) \sim \exp(-\pi^2 Dt/R^2)$, где R — характерный размер зерна интерметаллида [9]. Аппроксимируя экспериментальные данные по спадаанию амплитуды импульсов испарения бария между последовательными циклами нагрева, мы получили оценку $D \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ м²/с при рабочих температурах (800–1000°С). Подставляя типичный размер зерна Pd₅Ba ($R \sim 1-5$ мкм, по данным оптической микроскопии), находим характерное время диффузии $\tau = R^2/\pi^2 D$, которое составляет $10^5 - 10^6$ часов. Эта величина согласуется с ресурсными испытаниями промышленных образцов [10] и указывает на принципиальную возможность достижения сроков службы, требуемых для аппаратуры специального назначения.

Возвращаясь к геттерной части, следует отметить фундаментальное различие в поведении чистого титана и сплава Ti-V, имеющее важные системные следствия. Снижение температур десорбции для сплава (максимум 550°С против 900°С у чистого титана) и уменьшение энергии активации с 3.62 эВ до 2.52 эВ указывают на ослабление связей газ-матрица при введении ванадия. Известно, что легирование ванадием понижает температуру аллотропического превращения и стабилизирует α -структуру титана при пониженных температурах, а также повышает сорбционную активность по водороду [10, 11]. В контексте циклической работы это означает, что при каждом включении прибора с Ti-V геттером нагрев до 550–600°С вызовет десорбцию газов, накопленных за время хранения, и этот выброс придется на рабочий диапазон температур катода. Чистый титан, благодаря более высоким энергиям связи, удерживает газы вплоть до 900°С, то есть во всем рабочем диапазоне катода он остается пассивным накопителем. Однако это преимущество достигается ценой более высокой температуры активации.

Высказанные предположения опираются на экспериментальные факты и фундаментальные законы термодинамики и химической кинетики. Их подтверждение в прямом эксперименте позволит перейти от эмпирического подхода к назначению ресурса ЭВП к научно обоснованному прогнозированию, учитывающему синергетическое взаимодействие всех элементов вакуумной системы.

4. Заключение

Выполнено теоретическое обобщение результатов термодесорбционных исследований Pd-Ba катодов и титановых геттеров. Показано, что термоциклирование формирует в катоде объемный резервуар бария, обеспечивающий ресурс $10^5 - 10^6$ часов. Установлено, что за время хранения в геттерах сорбированные газы трансформируются с образованием гидридных и карбидных фаз; их диссоциация при последующем нагреве приводит к выделению метана, который может инициировать деградацию катода. Для сплава Ti-V температуры десорбции ниже, чем для чистого Ti (550°С против 900°С), что определяет его применимость в приборах с ограниченным тепловым режимом, но повышает риск десорбции в рабочем диапазоне катода. Сформулированы прогностические критерии выбора геттерных материалов в зависимости от частоты включений прибора.

Список литературы

1. Галимов Р. М. и др. Кинетика распада гидридных фаз в титановом сплаве VT1-0 при термическом воздействии и облучении рентгеновским пучком синхротронного излучения // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 43–47.

2. Qiu J. et al. Interface-Engineered TiV Bimetal catalysts with synergistic effects for enhancing hydrogen storage performance in Mg–Ni-Based material // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2025. – Т. 16. – №. 32. – С. 8084–8091.
3. Bondarenko G. et al. Influence of Morphology of the Press Powder Particles and Thermal Annealing on the Structure and Microhardness of Palladium Obtained by Solid-Phase Sintering // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Т. 781. – С. 41–46.
4. Stout V. L., Gibbons M. D. Gettering of gas by titanium // *Journal of Applied Physics*. – 1955. – Т. 26. – №. 12. – С. 1488–1492.
5. Капустин В. И. и др. Theory of thermionic and secondary emission properties of palladium–barium cathodes of microwave electrovacuum devices // *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*. – 2020. – Т. 90. – №. 2. – С. 330–337.
6. Бычков С. П. и др. Технология производства электровакуумных приборов: термовакуумная обработка. Экспериментальное сопровождение технологического процесса. – М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2022.
7. Тюрин Ю. И. и др. Выход водорода из никеля и палладия, стимулированный электронным пучком // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – Т. 1. – С. 26–32.
8. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 416 с.
9. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 414 p.
10. Ли И. П. и др. Анализ современных представлений о синтезе наноразмерных эмиссионных гетероструктур на поверхности палладий-бариевого катода при активировании // *Электронная техника. Серия 1, СВЧ-техника*. – 2021. – Т. 546. – №. 3. – С. 18–27.
11. Yasui Y. et al. Mechanisms of the CO oxidation on the Pd (110) c (2×4)-O surface // *Surface Science*. – 1998. – Т. 397. – №. 1-3. – С. 295–305.
12. Штремель М. А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки. – М.: МИСИС, 1999.