

УДК 53.043

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ЛЕНТ КАТОДНЫХ СПЛАВОВ Pd—Ba и Pt—Ba

© 2015 г. В. Г. Костишин<sup>1</sup>, С. Д. Калошкин<sup>1</sup>, А. Ю. Адамцов<sup>1</sup>, Н. Д. Урсуляк<sup>2</sup>,  
А. Г. Налогин<sup>2</sup>, Г. В. Дровенкова<sup>2</sup>, М. Н. Хабачев<sup>2</sup>, Е. К. Горский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

<sup>2</sup>АО «НПП «Исток» им. Шокина,

ул. Вокзальная, д. 2а, Фрязино, Московская область, 141190, Россия

Изучен примесный и фазовый состав лент катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba, полученных на установке дуговой плавки А 535.02ТО по технологии, разработанной в АО «НПП «Исток им. Шокина». Установлено, что концентрация вредных примесей (С, Zn, Cu, Al) в исследованных образцах не превышает допустимой нормы. Ленты состава Pd—Ba содержат повышенную концентрацию Ba, однако это не сказывается на их качестве.

Подтверждена обнаруженная ранее превалирующая двухфазность сплавов Pd—Ba и Pt—Ba: одна из фаз — интерметаллическое соединение (Pd<sub>5</sub>Ba, Pt<sub>5</sub>Ba), вторая — благородный металл (матрица). При этом интерметаллид очень неравномерно распределен в матрице металла платиновой группы, что существенно понижает эксплуатационные характеристики катодов на основе этих сплавов. Впервые показана высокая эффективность просвечивающей электронной микроскопии для исследования катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba.

В сплаве Pd—Ba впервые обнаружена фаза Pd<sub>2</sub>O. Это может приводить к существенному понижению коэффициента вторичной электронной эмиссии и падению эксплуатационных характеристик приборов на базе этого сплава. Определен размер зерен Pd и Pd<sub>5</sub>Ba в сплавах Pd—Ba, и зерен Pt и Pt<sub>5</sub>Ba в сплавах Pt—Ba. Обнаружено, что во всех зернах Pd и Pt<sub>5</sub>Ba наблюдается высокая плотность хаотически расположенных дислокаций, внутри зерен Pt<sub>5</sub>Ba имеются напряжения. Приведены рекомендации по совершенствованию существующей технологии получения лент катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba.

**Ключевые слова:** металлосплавные катоды, сплавы Pd—Ba, Pt—Ba, эмиссионные свойства, металлы платиновой группы, интерметаллид, просвечивающая электронная микроскопия, примесный состав.

### Введение

Одними из основных типов катодов, нашедших широкое применение в современной СВЧ-электронике, являются металлосплавные катоды. Этот тип катодов впервые был создан в СССР в АО «НПП «Исток» им. Шокина в начале 60-х годов 20 в. [1, 2].

Металлосплавные катоды обладают рядом свойств, характерных для чистых металлов: устойчивостью эмиссии к действию электронной бомбардировки, высокой электро- и теплопроводностью, гладкостью поверхности. Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии для разных сплавов составляет 1,8—3,0 [2]. Наиболее яркими представителями группы металлосплавных катодов являются катоды на основе сплавов Pd—Ba и Pt—Ba.

Сплавы Pd—Ba и Pt—Ba представляют собой двухфазные сплавы с массовой долей бария 0,5—2,0 %. Причем одна фаза — интерметаллическое соединение (Pd<sub>5</sub>Ba, Pt<sub>5</sub>Ba), вторая — благородный металл. Эмиссионные свойства Pd—Ba и Pt—Ba (работа выхода φ, коэффициент вторичной

эмиссии σ) обусловлены адсорбцией пленки бария, источником которого является соединение интерметаллида [2—4].

Существенным недостатком сплавов на основе металла платиновой группы и бария является неоднородное распределение интерметаллида в матрице благородного металла. Такая особенность фазового состава этих катодных сплавов приводит к уменьшению технических характеристик эмиссионных приборов на их основе. Таким образом, технология получения данных катодов требует доработки.

Цель работы — изучение с использованием современных аналитических методов примесного и фазового составов, а также дефектности катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba, полученных по промышленной технологии.

### Образцы и методы исследования

Сплавы получали с помощью установки дуговой плавки А535.02ТО с нерасходуемым вольфрамовым электродом по технологии, разработанной в АО «НПП «Исток» им. Шокина [5, 6].

**Костишин Владимир Григорьевич**<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Калошкин Сергей Дмитриевич**<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: inmin@misis.ru; **Адамцов Артем Юрьевич**<sup>1</sup> — e-mail: aay1990@gmail.com; **Урсуляк Назар Дмитриевич**<sup>2</sup> — e-mail: ursulyak@istokmw.ru; **Налогин Алексей Григорьевич**<sup>2</sup> — e-mail: alexeinalogin@gmail.com; **Дровенкова Г. В.**<sup>2</sup> — e-mail: drovenkova@istokmw.ru; **Хабачев Максим Николаевич**<sup>2</sup> — habachevmn@mail.ru; **Горский Евгений Константинович**<sup>1</sup> — e-mail: jakksonn1@rambler.ru.

В качестве исходных компонентов использовали барий металлический (ТУ 48–4–465–85), дополнительно очищенный до содержания основного компонента не менее 99,99 %, платину порошкообразную марки ПЛАП–0 с массовой долей основного элемента не менее 99,98 % (ГОСТ 14837–79) и палладий порошкообразный марки ПДАП–0 с массовой долей основного элемента не менее 99,98 % (ГОСТ 14836–82).

Применение порошков Pd и Pt с повышенным содержанием основного компонента обусловлено тем, что к катодным материалам предъявляют очень высокие требования по газосодержанию и содержанию примесей. Особенно вредными для катодных материалов являются такие примеси, как C, Zn, Cu и Al [6].

На воздухе барий очень активно окисляется, и для его сохранения необходимо создание специальных условий. Поэтому металлический барий, как правило, хранят в масле или в парафине. Непосредственно перед помещением бария в кристаллизатор для проведения процесса плавки с его поверхности удаляли парафин, масло и оксиды.

С целью получения более равномерного распределения интерметаллида в матрице благородного металла сплавы несколько раз отжигали [6]. После чего методом горячего прессования из каждого сплава прокатывали ленту толщиной 200 мкм. Объектами исследования служили куски ленты.

Идентификацию элементного состава объектов исследования проводили на стационарном рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией ARL 9900 Workstation IP3600 фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария). Использовали рентгеновскую трубку с родиевым анодом мощностью 3600 Вт. Измерения выполняли в вакууме. Прибор оснащен детекторами FPC и SC, кристаллами-анализаторами AX16C, AX09, AX03, PET, LiF200, LiF220.

Содержание Zn, Ba, Pt, Pd, Fe определяли методом атомно–эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой

iCAP 6300 фирмы Thermo Scientific (США). Источник возбуждения спектров — индуктивно связанная плазма мощностью 750—1350 Вт. Измерение интенсивности аналитических линий выполняли в диапазоне 166—867 нм. Оптическое разрешение составляло 0,007 нм на длине волны 200 нм.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов осуществляли на дифрактометрах ДРОН–3М (CuK $\alpha$ –излучение, графитовый монохроматор) и Gаigerflex фирмы Rigaku. В последнем случае в качестве источника рентгеновского излучения использовали трубку с железным анодом (рабочий ток — 25 мА, напряжение — 25 кВт). Длина волны излучения  $\lambda = 0,193728$  нм. При регистрации спектров образцов использовали фильтр из Mn. Фокусировку рентгеновских лучей осуществляли по методу Брэгга—Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения проводили при комнатной температуре.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM–2000 EX (Япония). Из лент Pd–Ba и Pt–Ba по специальной методике готовили образцы толщиной 100 мкм и диаметром 3 мм. В центральной части образца с помощью устройства Dimple Grinder фирмы Gatan модель 656 формировали сферическую лунку. Толщиной сплава в центре такой лунки составляла несколько десятков микрометров.

На последней стадии утонения образца использовали ионное травление. Ионное травление проводили с помощью установки Precision Ion Polishing System фирмы Gatan. Утонение в этом методе происходит за счет бомбардировки ионами аргона. После проведения финишной обработки толщина образца в центре лунки составляла 5–7 мкм.

**Результаты эксперимента и их обсуждение**

В табл. 1 представлены результаты изучения примесного состава катодных лент Pd–Ba и Pt–Ba.

Таблица 1

**Результаты исследования состава катодных лент Pd–Ba и Pt–Ba**  
[Pd–Ba and Pt–Ba Cathode Tape Composition Study Data]

Номер образца	Содержание элемента, массовая доля, %									
	C		Zn		Ba		Cu		Pt	Pd
	Норма	Факт	Норма	Факт	Норма	Факт	Норма	Факт	Норма	Факт
1Э (Pt–Ba)	≤ 0,04	0,004	≤ 0,06	< 0,005	1,2–2,3	2,00	0,1	0,03	97,45 (основа)	0,042
2Э (Pd–Ba)	≤ 0,04	0,0034	≤ 0,06	< 0,005	0,5–2,0	2,65	0,1	0,02	0,043	96,6 (основа)
3Э (Pt–Ba)	≤ 0,04	0,0038	≤ 0,06	< 0,005	1,2–2,3	2,22	0,1	<0,005	97,62 (основа)	0,007
4Э (Pd–Ba)	≤ 0,04	0,0044	≤ 0,06	< 0,005	0,5–2,0	2,71	0,1	0,04	0,149	95,96 (основа)

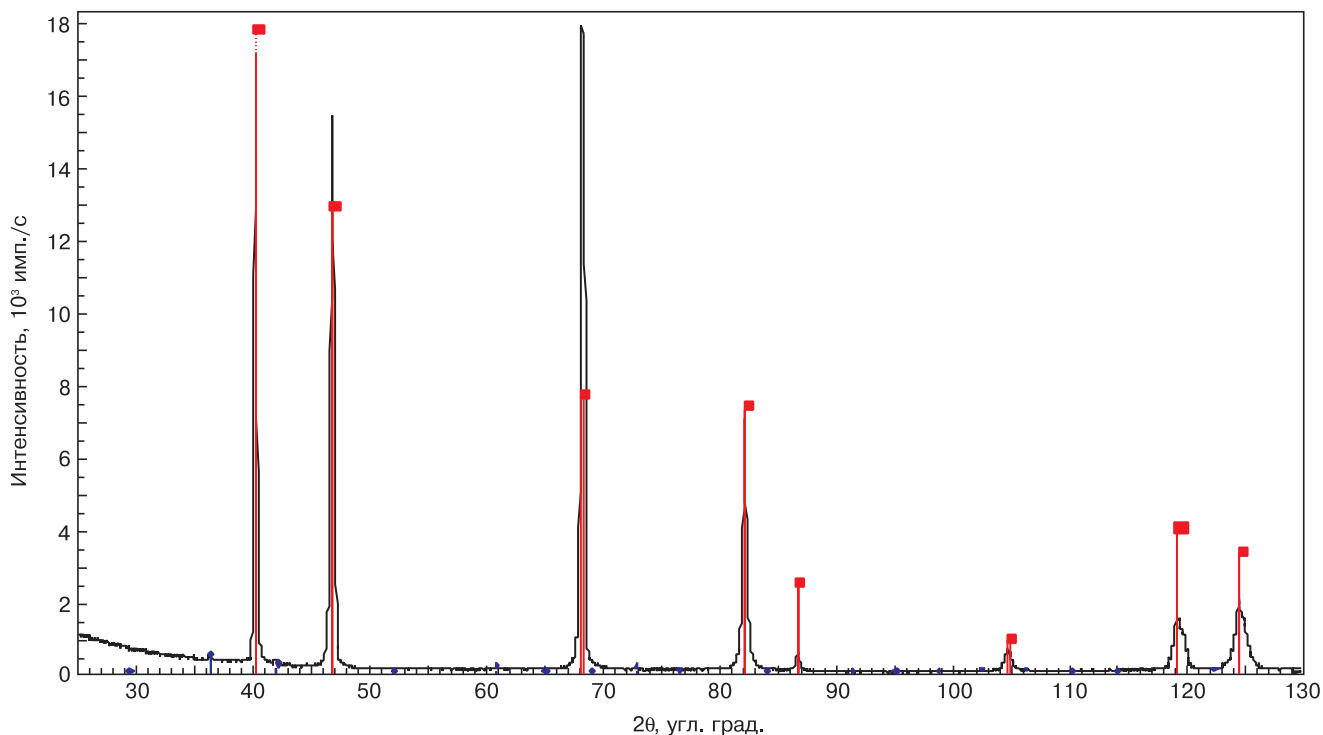


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма катодной ленты сплава Pd—Ba с содержанием фазы Pd<sub>2</sub>O  
 Fig. 1. Diffraction Pattern of Pd—Ba Cathode Alloy Tape Containing Pd<sub>2</sub>O Phase

Обращает на себя внимание тот факт, что ленты состава Pd—Ba содержат повышенную концентрацию Ba. В то же время концентрация вредных примесей не превышает допустимой нормы (примесь алюминия в изученных образцах не обнаружена). Таким образом, применяемые исходные материалы (по своей чистоте) и используемая технология полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к уровню загрязнения конечного продукта на выходе.

**Катодные ленты Pd—Ba.** Фазовый анализ образцов ленты катодного сплава Pd—Ba показал, что преобладающими фазами в данном сплаве являются фазы Pd (матрица) и Pd<sub>5</sub>Ba (интерметаллид в матрице). В некоторых образцах ленты удалось обнаружить фазу Pd<sub>2</sub>O. Характерная рентгеновская дифрактограмма сплава Pd—Ba с содержанием фазы Pd<sub>2</sub>O представлена на рис. 1.

На дифрактограмме видны дифракционные максимумы, соответствующие фазам Pd и Pd<sub>2</sub>O (см. рис. 1).

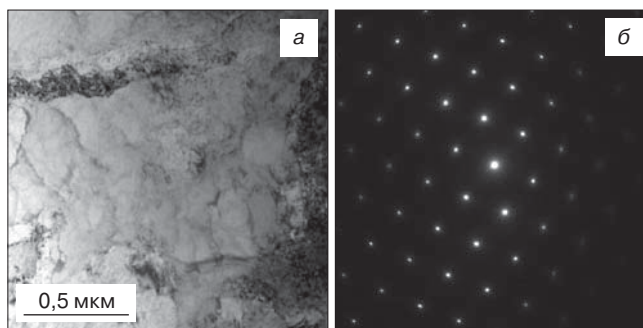


Рис. 2. ПЭМ–изображение внутренней структуры зерна Pd (а) и соответствующая данной области дифракционная картина (б)

Fig. 2. (а) TEM Image of Internal Structure of Pd Grain and (б) Diffraction Pattern of that Area

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что зерна основной фазы Pd крупные. Их размер составляет ~1 мкм. На рис. 2 приведено изображение отдельного зерна и соответствующая данной области картина дифрак-

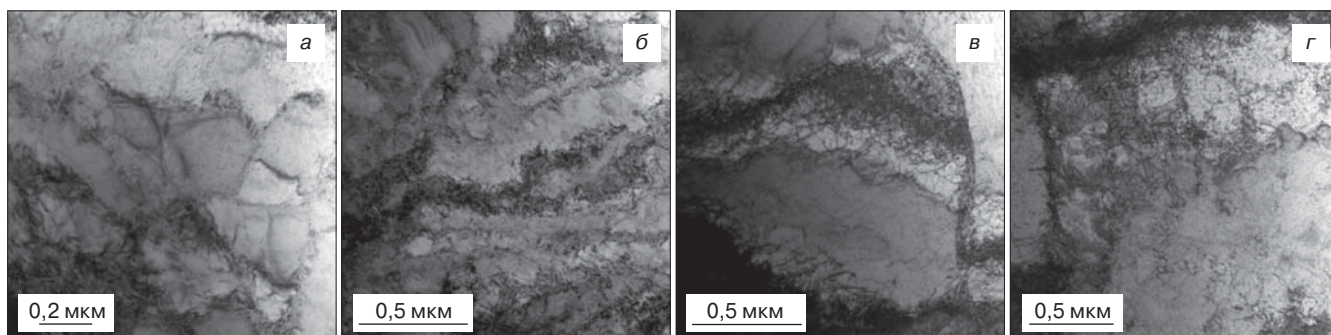


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ–изображения структуры образца катодной ленты на основе сплава Pd—Ba  
 Fig. 3. Light Field TEM Images of Pd—Ba Cathode Alloy Tape Structure



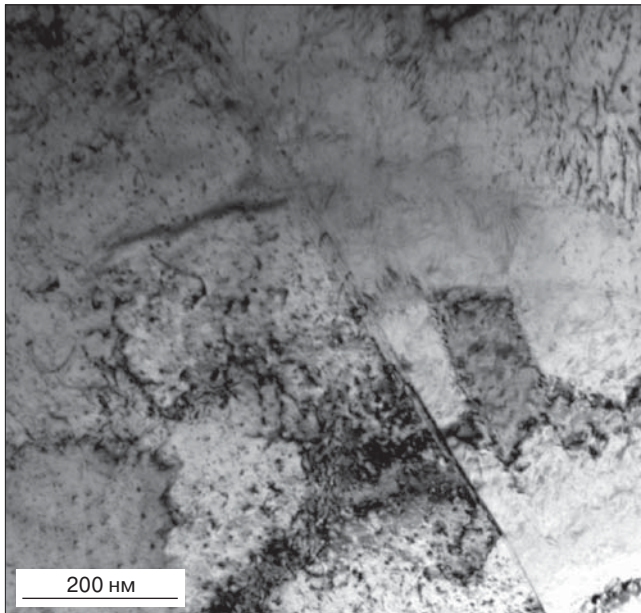


Рис. 4. ПЭМ–изображение границы двух зерен  
Fig. 4. TEM Image of Grain Boundary

ции. Ось зоны [110]. Зерно фрагментировано, размеры субзерен составляют порядка 200 нм.

Обзорные изображения структуры образца Pd–Ba приведены на рис. 3. Во всех зернах наблюдается большая плотность хаотически расположенных дислокаций.

На рис. 4 приведены изображения высокоугловой границы между зернами в катодной ленте на основе сплава Pd–Ba.

На рис. 5 приведено изображение включения второй фазы. По данным энергодисперсионного анализа, это — фаза Pd<sub>5</sub>Ba (было только одно зерно во всем тонком месте первого образца).

В табл. 2 приведены данные локального энергодисперсионного анализа. Отметим, что данные табл. 2 достаточно точно отражают реальную картину: содержание Ba в стехиометрическом Pd<sub>5</sub>Ba составляет 20,51 % (вес.).

На рис. 6 представлено изображение стыка зерен фазы Pd с зернами фазы Pd<sub>5</sub>Ba, обнаруженное в другом образце катодной ленты на основе сплава Pd–Ba.

В образце 1 катодной ленты на основе сплава Pd–Ba встречались также включения фазы Pd<sub>2</sub>O. Пример такого включения приведен на рис. 7.

На рис. 8 приведено изображение структуры фазы Pd<sub>2</sub>O и соответствующая данной области электронограмма. Размытость колец на дифракционной картине говорит о мелкодисперсной структуре этой фазы. Расположение рефлексов на кольцевой электронограмме соответствует фазе Pd<sub>2</sub>O.

**Катодные ленты Pt–Ba.** Дифрактограммы образцов ленты катодного сплава Pt–Ba показали, что все образцы являются двухфазными и содержат фазу Pt (матрица) и Pt<sub>5</sub>Ba (интерметаллид в матрице).

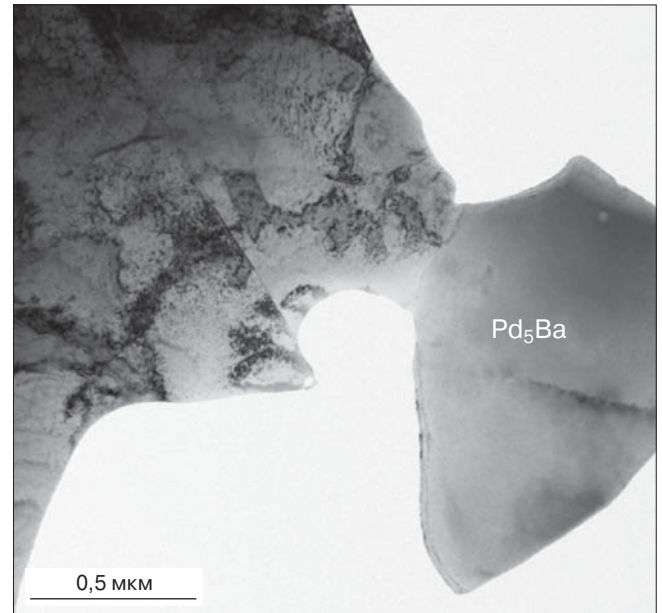


Рис. 5. ПЭМ–изображение отдельного зерна фазы Pd<sub>5</sub>Ba образца катодной ленты на основе сплава Pd–Ba  
Fig. 5. TEM Image of Single Pd<sub>5</sub>Ba Phase Grain of Pd–Ba Cathode Alloy Tape Specimen

Таблица 2

**Данные локального энерго–дисперсионного анализа состава зерна фазы Pd<sub>5</sub>Ba, изображенного на рис. 5**

[Local Energy Dispersion Composition Analysis Data for Pd<sub>5</sub>Ba Phase Grain Shown in Fig. 5]

Элемент	Содержание элемента	
	% (вес.)	% (ат.)
Pd	83,10	86,39
Ba	16,90	16,61

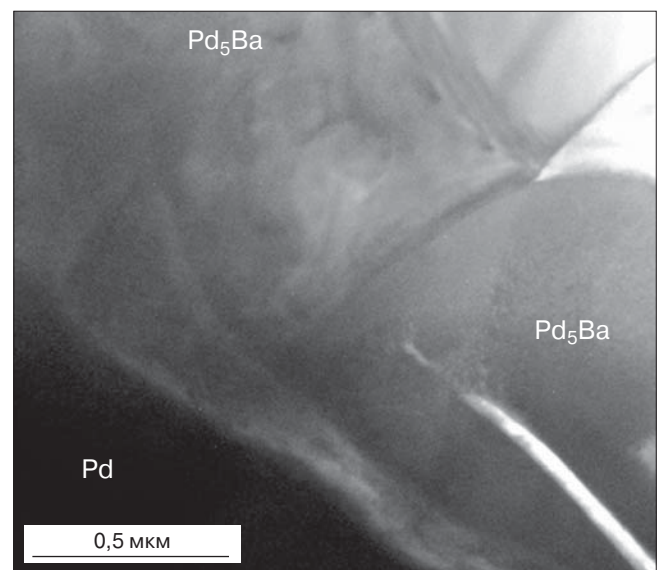


Рис. 6. ПЭМ–изображение стыка зерен фазы Pd с зернами фазы Pd<sub>5</sub>Ba в катодной ленте на основе сплава Pd–Ba  
Fig. 6. TEM Image of Grain Boundary between Phase Pd and Pd<sub>5</sub>Ba Phase Grain in Pd–Ba Cathode Alloy Tape

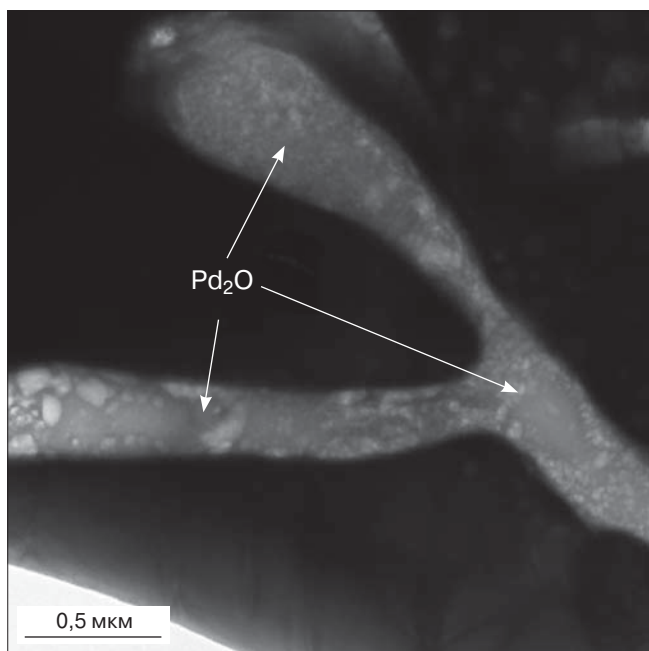


Рис. 7. Изображение включений фазы Pd<sub>2</sub>O в образце катодной ленты на основе сплава Pd—Ba

Fig. 7. Image of Pd<sub>2</sub>O Phase Inclusions in Pd—Ba Cathode Alloy Tape Specimen

На рис. 9 приведена дифрактограмма образца ленты катодного сплава Pt—Ba.

На рис. 10 представлена дифракционная картина с локальной области образца, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. Расположение дифракционных максимумов на кольцевой электронограмме отвечает фазе Pt. Наблюдаются отдельные рефлексы, принадлежащие фазе Pt<sub>5</sub>Ba.

Фаза Pt — кристаллическая, мелкодисперсная. На рис. 11, а показано светлопольное изображение, на котором хорошо видна дисперсная структура платины и крупное включение частицы фазы Pt<sub>5</sub>Ba. На рис. 11, б представлено темнопольное изображение, полученное в рефлексе, принадлежащем фазе Pt<sub>5</sub>Ba.

На рис. 12 приведены обзорные снимки структуры платины (матрицы) в образце ленты катодного сплава Pt—Ba.

Средний размер зерен составляет порядка 200—300 нм. Внутри зерен имеется достаточно высокая плотность хаотически расположенных дислокаций. Зерна фрагментированы, иногда фрагменты зерен разделены дислокационными сетками.

Более подробные изображения внутренней структуры зерна приведены на рис. 13. В отличие от зерен Pt, включения фазы Pt<sub>5</sub>Ba достаточно со-

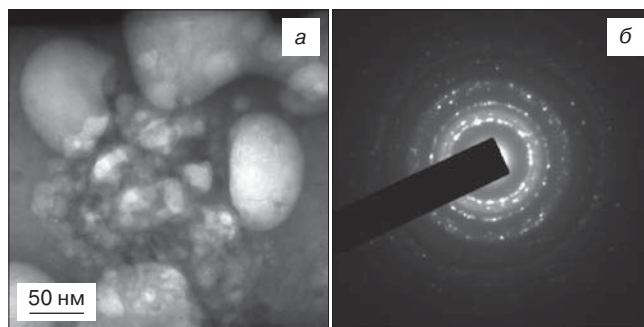


Рис. 8. ПЭМ–изображение структуры фазы Pd<sub>2</sub>O (а) и соответствующая данной области дифракционная картина (б)

Fig. 8. (а) TEM Image of Pd<sub>2</sub>O Phase Structure and (б) Diffraction Pattern of that Area

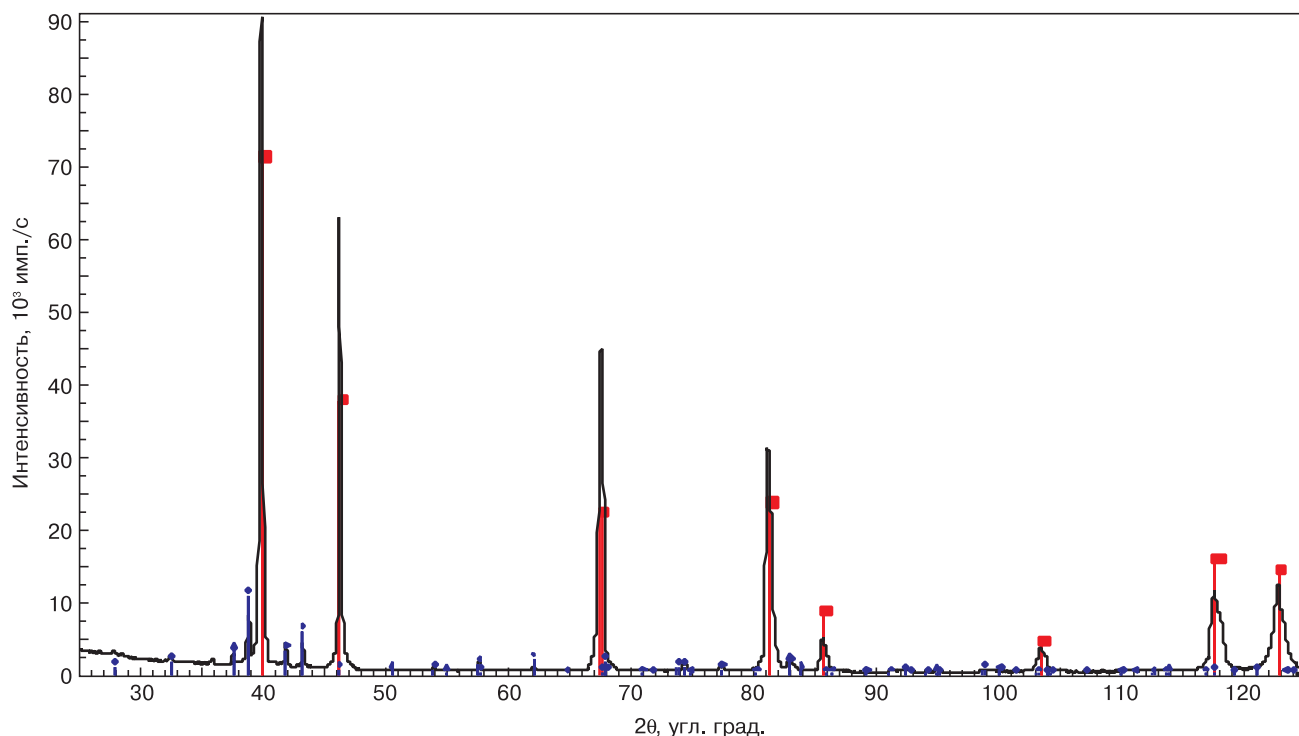


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма от поверхности образца ленты катодного сплава Pt—Ba

Fig. 9. Diffraction Pattern of Pt—Ba Cathode Alloy Tape Surface

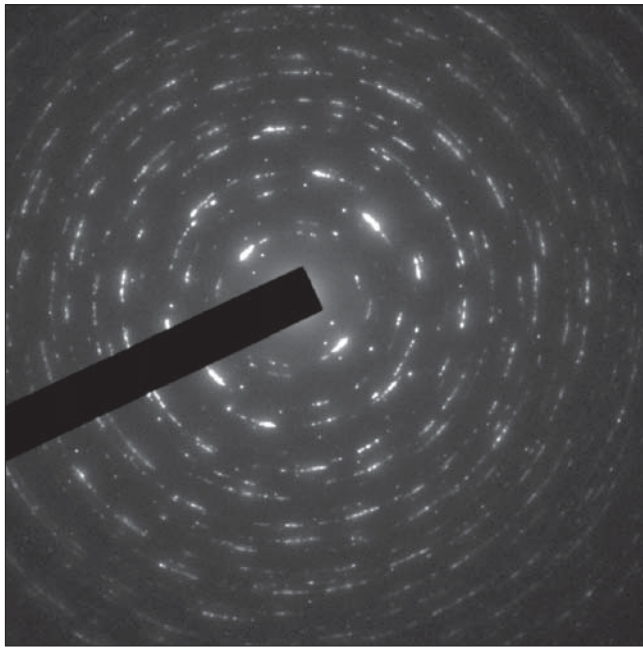


Рис. 10. Дифракционная картина с локальной области образца катодной ленты сплава Pt—Ba

Fig. 10. Diffraction Pattern of Pt—Ba Cathode Alloy Tape Local Area

вершенные. Экстинционные контуры в частицах Pt<sub>5</sub>Ba говорят о наличии внутренних напряжений. Включения второй фазы гораздо крупнее, чем зерна платины, и составляют порядка единиц микрометра.

Таким образом, и в лентах Pd—Ba, и в лентах Pt—Ba обнаружена высокая плотность хаотически расположенных дислокаций (дислокационных сеток), а также внутренних напряжений. Причина этого, по всей видимости, кроется в самой технологии получения катодных лент, в соответствии с которой сплав неоднократно проходит процесс механической прокатки [5, 6].

Таблица 3

**Данные локального количественного элементного анализа в фазе интерметаллида Pt<sub>5</sub>Ba образца ленты катодного сплава Pt—Ba**  
[Local Quantitative Element Analysis Data for Pt<sub>5</sub>Ba Intermetallide Phase in Pt—Ba Cathode Alloy Tape Specimen]

Элемент	Содержание элемента	
	% (вес.)	% (ат.)
<i>Область 1</i>		
Ba L	10,12	13,79
Pt L	89,88	86,21
<i>Область 2</i>		
Ba L	10,45	14,22
Pt L	89,55	85,78

Пример включений фазы Pt<sub>5</sub>Ba приведен на рис. 14.

Данные локального энергодисперсионного анализа подтверждают, что крупные частицы — это фаза Pt<sub>5</sub>Ba. На рис. 15, а и б приведены светлопольные изображения границы фаз Pt и Pt<sub>5</sub>Ba. На рис. 15, в и г представлены спектры, соответствующие областям анализа, приведенным на рис. 15, а и б.

Данные элементного анализа фазы в областях 1 и 2 приведены в табл. 3.

Следует отметить, что данные табл. 3 достаточно точно отражают реальную картину: содержание Ba в стехиометрическом Pt<sub>5</sub>Ba составляет 12,34 % (вес.).

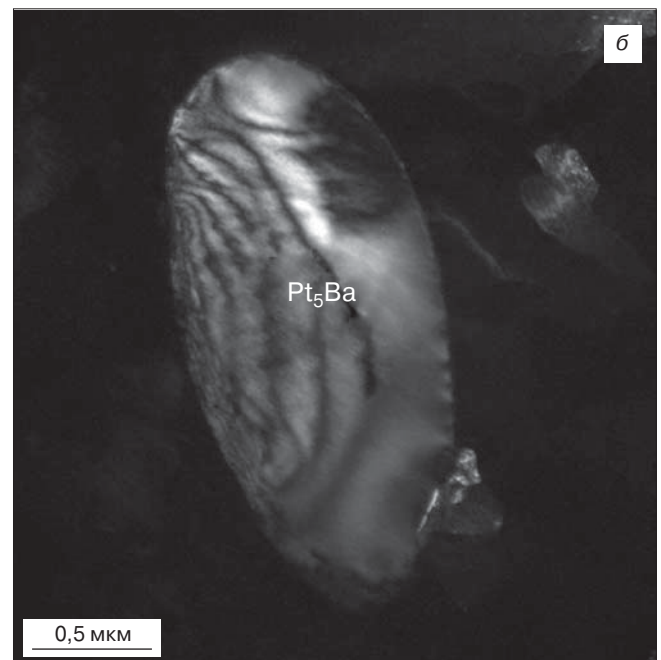
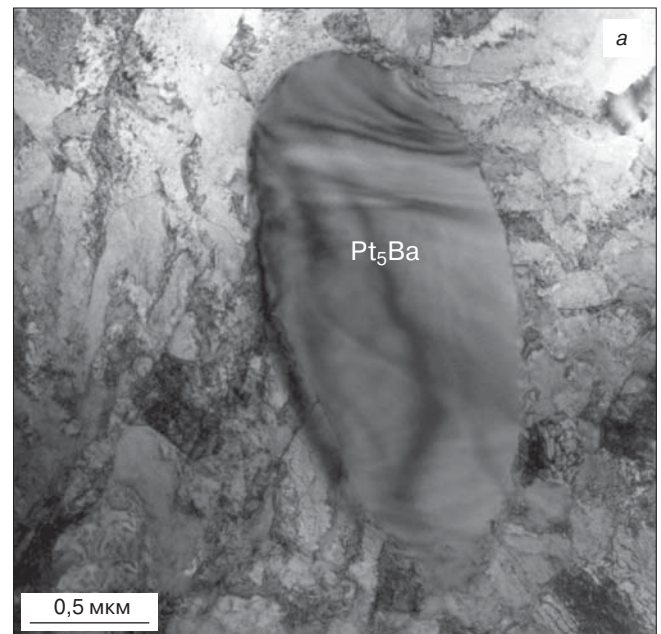


Рис. 11. Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения частицы фазы Pt<sub>5</sub>Ba в образце ленты катодного сплава Pt—Ba

Fig. 11. (a) Light Field and (б) Dark Field TEM Images of Pt<sub>5</sub>Ba Phase Inclusion in Pt—Ba Cathode Alloy Tape Specimen



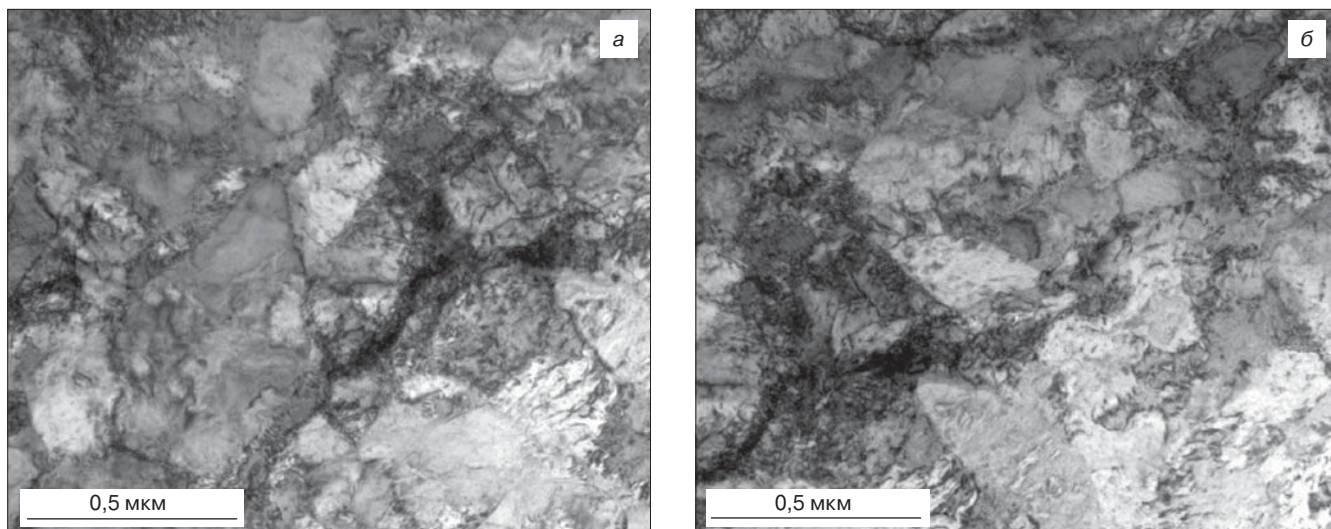


Рис. 12. Светлопольные ПЭМ–изображения дефектной мелкодисперсной структуры платины в образце ленты катодного сплава Pt–Ba

Fig. 12. Light Field TEM Images of Defective Fine Grained Platinum Structure in Pt–Ba Cathode Alloy Tape Specimen

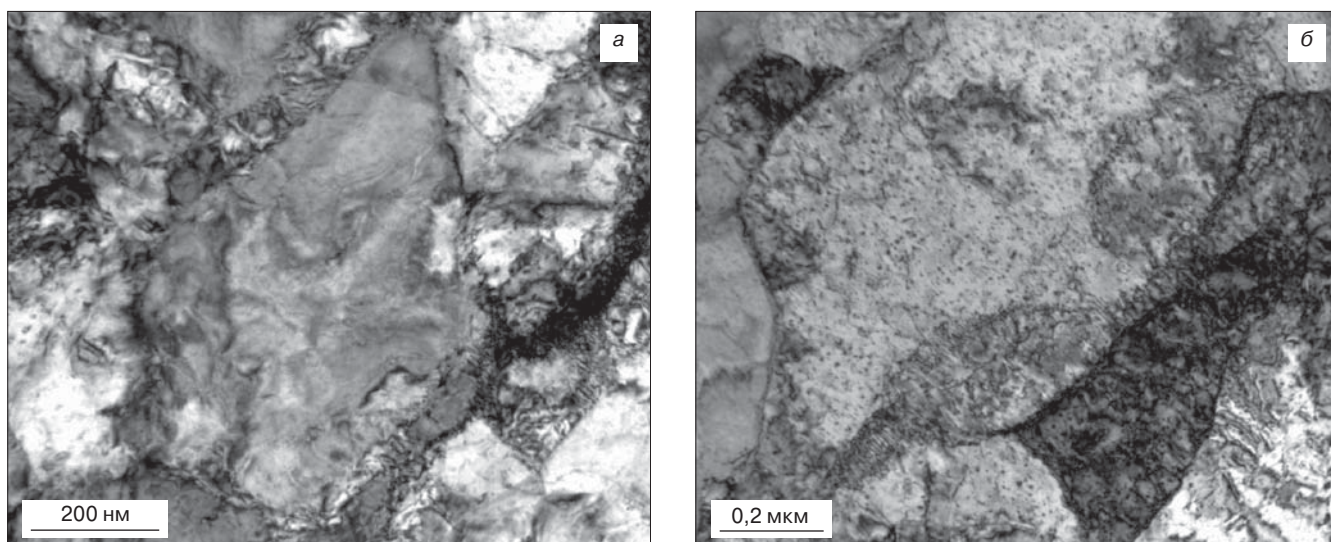


Рис. 13. ПЭМ–изображения внутренней структуры зерна платины в образце ленты катодного сплава Pt–Ba

Fig. 13. TEM Images of Internal Structure of Platinum Grain in Pt–Ba Cathode Alloy Tape Specimen

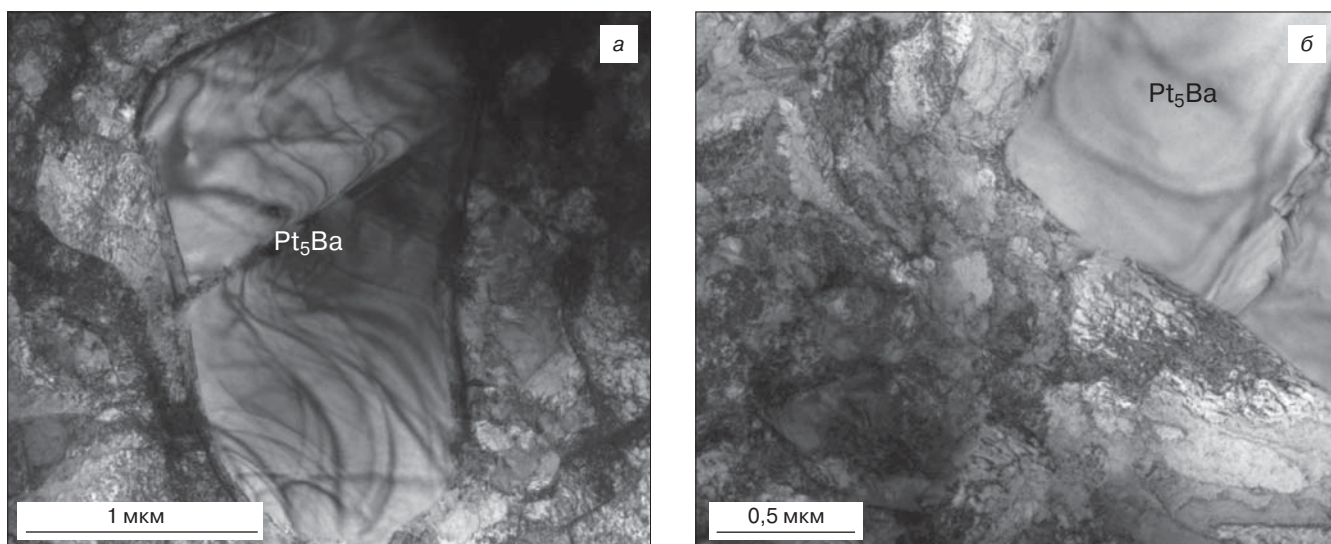


Рис. 14. ПЭМ–изображения отдельных крупных частиц фазы Pt<sub>5</sub>Ba в образце ленты катодного сплава Pt–Ba

Fig. 14. TEM Images of Discrete Large Pt<sub>5</sub>Ba Phase Particles in Pt–Ba Cathode Alloy Tape Specimen



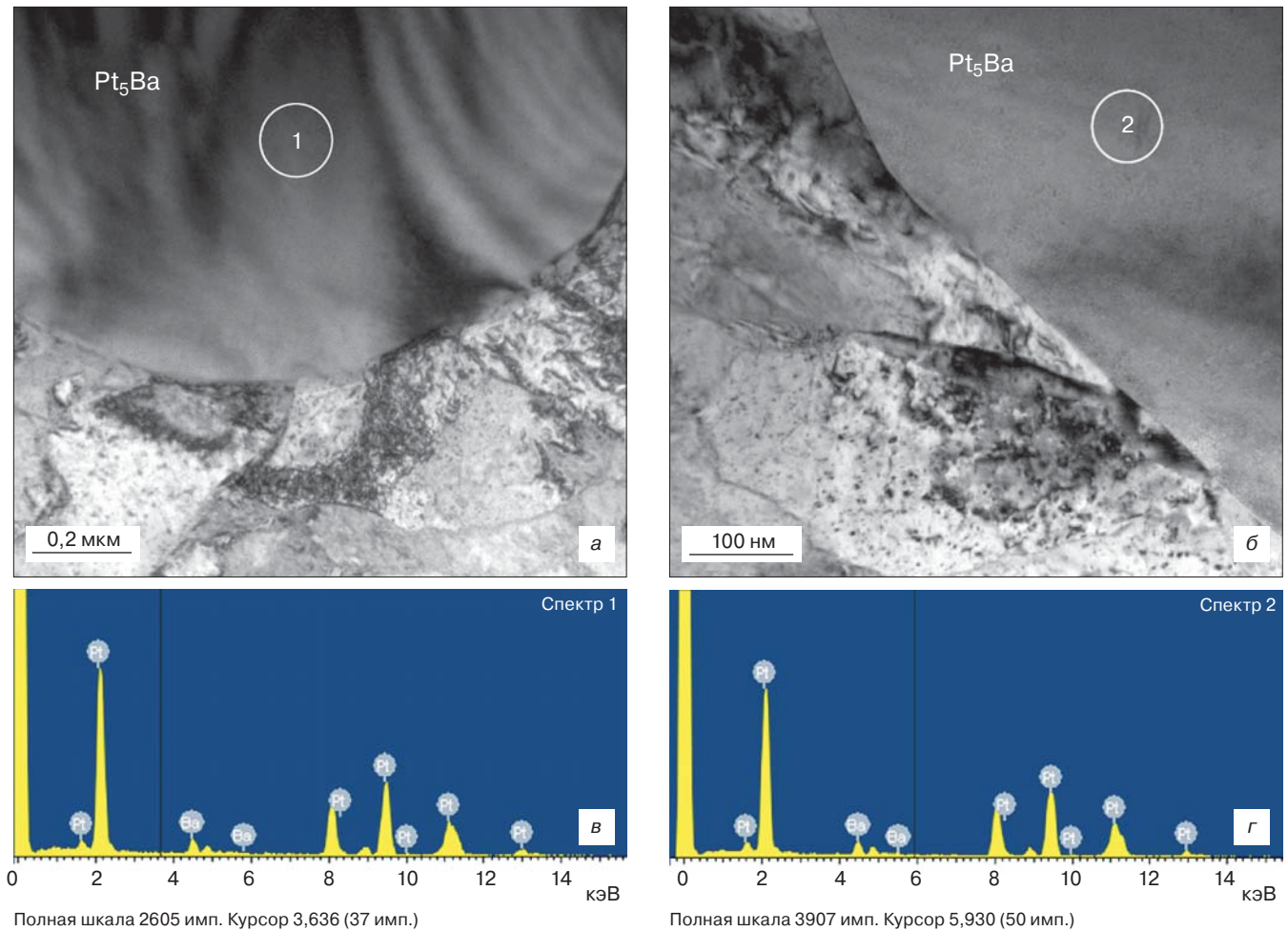


Рис. 15. ПЭМ-изображения зерен двух фаз (Pt и Pt<sub>5</sub>Ba) и данные энерго-дисперсионного анализа в крупных включениях второй фазы для образца ленты катодного сплава Pt—Ba

Fig. 15. TEM Images of Two Phase Grains (Pt and Pt<sub>5</sub>Ba) and Energy Dispersion Analysis Data for Large Second Phase Inclusions in Pt—Ba Cathode Alloy Tape Specimen

### Заключение

Впервые с использованием самого современного аналитического оборудования проведено комплексное исследование фазового и примесного состава образцов катодных лент сплавов Pd—Ba и Pt—Ba, полученных по промышленной технологии, разработанной на АО «НПП «Исток» им. Шокина.

Разработана технология, которая позволяет получать сплавы Pd—Ba и Pt—Ba с концентрацией вредных примесей, не превышающей установленные к данным материалам нормы. Обнаружено повышенное содержание Ba в сплавах Pd—Ba, что не сказывается на качестве последних.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа подтверждена обнаруженная ранее двухфазность сплавов Pd—Ba и Pt—Ba. причем одна фаза — интерметаллическое соединение (Pd<sub>5</sub>Ba, Pt<sub>5</sub>Ba), вторая — благородный металл (матрица). Характерно, что интерметаллид очень неравномерно распределен в матрице металла платиновой группы.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа в сплаве Pd—Ba

впервые обнаружена фаза Pd<sub>2</sub>O. Наличие данной фазы может приводить к существенному понижению коэффициента вторичной электронной эмиссии и падению эксплуатационных характеристик приборов на базе катодных сплавов Pd—Ba. Исключить образование фазы Pd<sub>2</sub>O в сплаве Pd—Ba можно, по-видимому, применяя операции отжига прессовки порошка Pd в атмосфере водорода при 950 °C непосредственно перед проведением операции плавки [7, 8].

В катодных лентах обоих составов обнаружена высокая плотность хаотически расположенных дислокаций (дислокационных сеток) и внутренних напряжений, причиной которых является неоднократная механическая прокатка сплавов в соответствии с применяемой технологией получения.

Установлено, что в сплавах Pd—Ba зерна Pd — крупные (порядка 1 мкм), зерна фазы Pd<sub>5</sub>Ba — от нескольких сотен нм до 1 мкм. Во всех зернах наблюдается высокая плотность хаотически расположенных дислокаций.

Установлено, что в сплавах Pt—Ba зерна Pt — мелкие (в несколько сотен нм), а зерна Pt<sub>5</sub>Ba — крупные (составляют несколько мкм) и более совершенные. Внутри зерен Pt<sub>5</sub>Ba имеются напряжения.



С целью увеличения однородности распределения интерметаллида в сплавах Pd—Ba и Pt—Ba требуется доработка технологии. Увеличение однородности такого распределения позволит существенно повысить эксплуатационные характеристики приборов на основе данных сплавов и увеличить процент выхода годных приборов.

#### Библиографический список

1. Дюбуа, Б. Ч. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей катодной технологии) / Б. Ч. Дюбуа, О. К. Култашев, О. В. Поливникова // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2008. – Вып. 4 (497). – С. 3—22.
2. Дюбуа, Б. Ч. Металлосплавные катоды для применения в СВЧ-приборах с высокой плотностью тока / Б. Ч. Дюбуа, Е. М. Земчихин, О. К. Култашев, А. П. Макаров, А. А. Негирев, О. В. Поливникова, С. Е. Рожков // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2013. – Вып. 4 (519). – С. 196—199.
3. Мясников, А. С. Металлосплавные катоды для магнетронов миллиметрового диапазона с торцевой пушкой / А. С. Мяс-

ников. Дисс. ... канд. техн. наук. – Саратов : Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, 2011. – 114 с.

4. Дюбуа, Б. Ч. Современные эффективные катоды / Б. Ч. Дюбуа, А. Н. Королев // Электронная Техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2011. – Вып. 1 (508). – С. 5—24.
5. Есаулов, Е. П. Методы электроплавки при разработке сплавов для радиоэлектроники / Е. П. Есаулов // Электрометаллургия. – 2011. – № 4. – С. 30—33.
6. Пашков, А. Н. Разработка технологии производства катодных сплавов на основе металлов платиновой группы для мощных электровакуумных СВЧ-приборов / А. Н. Пашков, Ю. В. Романова, Р. Н. Попов, О. В. Дубинина, М. Н. Хабачев // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2014. – Вып. 4 (523). – С. 73—77.
7. Дюбуа, Б. Ч. Влияние водорода на обезгаживание и активирование катодов на основе сплава палладия с барием / Б. Ч. Дюбуа, А. Я. Сытник // Электронная техника. Сер. 1: Электроника СВЧ. – 1976. – Вып. 6. – С. 68.
8. Ли, И. П. Использование водородно-вакуумной обработки порошков палладия для получения эффективных металлосплавных катодов безнакального магнетрона / И. П. Ли, Г. Г. Боднарченко // Перспективные материалы. – 2012. – № 1. – С. 30—34.

Работа выполнена в НИТУ «МИСиС» в рамках договора № 33/241–13 от 11 ноября 2013 г. на выполнение составной части научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы «Разработка технологий создания катодных сплавов на основе щелочноземельных и редкоземельных металлов для мощных электровакуумных СВЧ-приборов», шифр «Электровакуум – МИСиС» (тема № 1219111).

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 212–220.

### Study of the Phase and Impurity Composition of Pd—Ba and Pt—Ba Cathode Alloys

Vladimir G. Kostishyn<sup>1</sup> — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS (drvkostishyn@mail.ru); Sergey D. Kaloshkin<sup>1</sup> — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. (inmin@misis.ru); Artem Yu. Adantsov<sup>1</sup> (aay1990@gmail.com); Nazar D. Ursulyak<sup>2</sup> (ursulyak@istokmw.ru); Aleksey G. Nalagin<sup>2</sup> (alexainalagin@gmail.com); G. V. Drovenkova<sup>2</sup> (drovenkova@istokmw.ru); Maxim. N. Chabachev<sup>2</sup> (habachevmn@mail.ru); Eugene K. Gorski<sup>1</sup> (jakksonn1@rambler.ru).

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISIS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup>JSC «RPC «Istok» named after Shokin», 2a Vokzalnaya Ul., Fryazino, Moscow Region 141190, Russia

**Abstract.** We have studied the phase and impurity composition of Pd—Ba and Pt—Ba cathode alloys obtained on an A 535.02TO arc melting plant using a technology developed by AO Shokin NPP Istok. The study showed that the concentration of detrimental impurities (C, Zn, Cu, Al) in the specimens is within the allowed range. Pd—Ba tapes are rich in Ba but this does not compromise their quality. We have confirmed the earlier found domination of two-phase composition in Pd—Ba and Pt—Ba alloys where one of the phase is an intermetallic compound (Pd<sub>5</sub>Ba, Pt<sub>5</sub>Ba) and the other is a noble metal (the matrix). The intermetallide is distributed in the platinum metal matrix quite inhomogeneously, this tangibly impairing the operation parameters of cathodes produced from these alloys. For the first time we have shown the high efficiency of transmission electron microscopy for studying Pd—Ba and Pt—Ba cathode alloys. We have for the first time found the Pd<sub>2</sub>O phase in Pd—Ba. It may significantly reduce the secondary electron emission coefficient and the quality of devices based on this alloy. We have determined the Pd and Pd<sub>5</sub>Ba grain size in the Pd—Ba alloys and the Pt and Pt<sub>5</sub>Ba grain size in the Pt—Ba alloys. All the Pd and Pt<sub>5</sub>Ba grains contain high densities of randomly arranged dislocations, and Pt<sub>5</sub>Ba grains contain internal stresses. Recommendations have been given concerning the improvement of the current Pd—Ba and Pt—Ba cathode alloy tape technology.

**Keywords:** metal alloy cathodes, Pd—Ba and Pt—Ba alloys, emission properties, platinum group metals, intermetallide, transmission electron microscopy, phase analysis, impurity composition, secondary electron emission coefficient.

#### References

1. Djubua B. Ch., Koultashev O. K., Polivnikova O. V. Emission electronics, nanotechnology, synergetics (To the history of ideas in cathode technolog. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH—Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2008, no. 4 (497), pp. 3—22.
2. Djubua B. Ch., Zemchikhin E. M., Koultashev O. K., Makarov A. P., Negirev A. A., Polivnikova O. V., Rozhkov S. E. Floatable metal cathodes for use in microwave devices with high current density. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH—Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2013, no. 4 (519), pp. 196—199.
3. Myasnikov A. Metal Floatable cathodes for magnetrons millimeter range with the end gun. Diss. for the degree of Ph.D. Tehn. Sci. Saratov: Saratov State Technical University named after Yu. A. Gagarin, 2011. 114 p.
4. Djubua B. Ch., Korolev A. N. Modern effective cathodes (To the history of their creation in FSUE «RPC «Istok». *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH—Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2011, no. 1 (508), pp. 5—24.
5. Esaulov E. P. Methods of electric melting in the development of special alloys for the electronics. *Electrometallurgy*, 2011, no. 4, p. 30—33.
6. Pashkov A. N., Romanova U. V., Popov R. N., Dubinina O. V., Khabachev M. N. The development of production technology for cathode alloys based on platinum group metals for high-power electrovacuum microwave device. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH—Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2014, no. 4 (523), pp. 73—77.
7. Djubua B. Ch., Sytnik A. Ya. Effect of hydrogen outgassing and activation of cathodes based on palladium alloy with barium. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: Elektronika SVCH = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Electronics*, 1976, no. 6, p. 68.
8. Lee I. P., Bondarenko G. G. Hydrogen–vacuum treatment of palladium powders for efficient metal–alloyed cathodes of non-heated magnetron. *Perspektivnye materialy*, 2012, no. 1, pp. 30—34.

**Acknowledgements.** The work was accomplished in National Research and Technology University MISiS within Agreement No. 33/241–13 as of November 11, 2013 for part of R&D work «Development of synthesis technology for cathode alloys based on alkaline–earth and rare–earth metals for high-power electric vacuum UHF devices», code Electrovacuum–MISiS (topic 1219111).

Received November 16, 2015