

13  
**Физический механизм работы скандатных катодов СВЧ приборов**

© В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, Ю.Ю. Лебединский,<sup>1</sup> А.В. Заблоцкий<sup>1</sup>

ОАО „Плутон“,  
 105120 Москва, Россия

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
 141700 Долгопрудный, Московская область, Россия  
 e-mail: kapustin@mirea.ru

(Поступило в Редакцию 10 мая 2016 г.)

Методами электронной спектроскопии для химического анализа, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и оптической спектроскопии исследована электронная структура кристаллитов оксида бария, который определяет эмиссионные свойства как металлопористых, так и скандатных катодов. Установлено, что другие элементы (кальций, алюминий, скандий, вольфрам), входящие в состав катодных материалов, растворяются в оксиде бария, существенно влияя на его электронную структуру и соответственно на эмиссионные свойства. Результаты исследований позволили сформулировать представления о физическом и физико-химическом механизмах влияния скандия на снижение работы выхода скандатных катодов по сравнению с катодами других типов.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44026.1873

**Введение**

В настоящее время при производстве электровакуумных приборов СВЧ диапазона длин волн на многих предприятиях электронной промышленности, в том числе в ОАО „Плутон“, применяют металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария-кальция состава  $2.5BaO \cdot 0.4CaO \cdot Al_2O_3$ . Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050–1100°C составляет 10–15 A/cm<sup>2</sup> [1–3].

В литературе имеется множество публикаций о свойствах так называемых скандатных катодов [4,5], содержащих в своем составе скандий в виде оксида или интерметаллида скандия, и которые при той же температуре, что и металлопористые катоды, обеспечивают получение на серийных катодах плотность тока до 100 A/cm<sup>2</sup>, а в „рекордных“ случаях — до 400 A/cm<sup>2</sup>. Такие характеристики скандатных катодов открывают возможности создания принципиально новых типов электровакуумных СВЧ приборов, а также повышения параметров приборов существующих типов.

Типичный скандатный катод имеет следующий состав: губка — вольфрам, содержащий 4–5% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; пропитка — алюминат состава  $3BaO \cdot 0.5CaO \cdot Al_2O_3$ ; покрытие — напыление ионно-плазменным или лазерным методом слоя W + 4–5%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Стандартные металлопористые катоды для повышения термоэлектронной эмиссии часто покрывают пленкой осмия, в то время как в случае со скандатным катодом такая пленка ухудшает эмиссионные свойства катода.

Основными недостатками скандатных катодов являются плохая воспроизводимость технологий их изготовления, более низкий по сравнению с металлопористыми катодами срок службы, высокая чувствительность к бомбардировке катодов ионами, образующимися при ионизации остаточных газов СВЧ приборов электронным

потоком в приборе. Несмотря на 50-летнюю историю создания и совершенствования скандатных катодов, в литературе отсутствуют экспериментально и теоретически обоснованные представления о физическом механизме работы скандатных катодов, необходимые для совершенствования составов и технологий скандатных катодов [5]. Настоящая работа и посвящена решению данной проблемы.

**Физикохимия металлопористых и скандатных катодов**

Эмиссионные свойства и металлопористых, и скандатных катодов определяются эмиссионными свойствами кристаллитов оксида бария, которые формируются в катодном материале на этапе его изготовления и активирования и определяются типом и концентрацией точечных дефектов в оксиде бария. Схема влияния точечных дефектов на эмиссионные параметры оксида

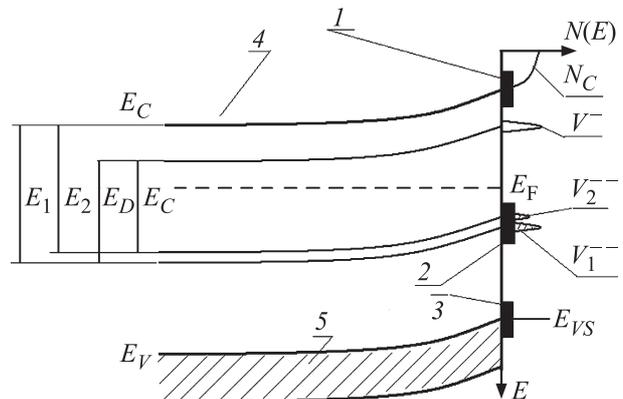
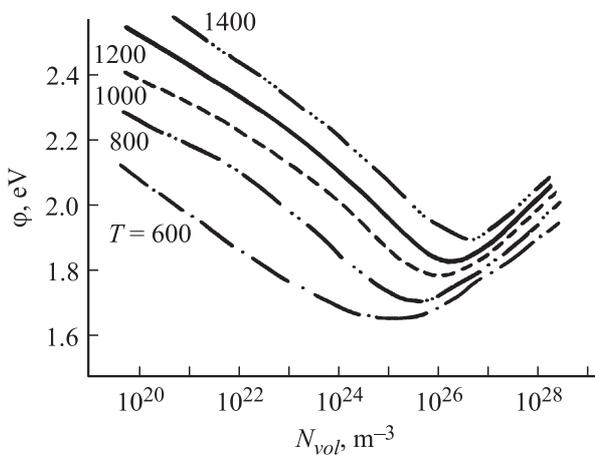


Рис. 1. Энергетическая схема оксида бария.

**Таблица 1.** Характер влияния собственных точечных дефектов на электронную структуру BaO

Тип дефекта	Объем			Поверхность		
	тип дефекта	уровень Ферми	работа выхода	тип дефекта	искривление зон у поверхности	работа выхода
Кислородная вакансия (анионная)	Донорный	Резко поднимается	Резко понижается	Акцепторный	Зона искривляется вверх	Несколько повышается
Вакансия атомов бария (катионная)	Акцепторный	Резко понижается	Резко повышается	Донорный	Зона искривляется вниз	Несколько понижается



**Рис. 2.** Зависимости работы выхода оксида бария от концентрации кислородных вакансий в его объеме при различных значениях температуры, K.

бария приведена в табл. 1. Таблица составлена с учетом того, что в ионных кристаллах с широкой запрещенной зоной дефекты донорного типа в объеме кристалла создают на поверхности дефекты акцепторного типа, а дефекты акцепторного типа в объеме кристалла создают на поверхности дефекты донорного типа [6]. На рис. 1 приведена энергетическая схема оксида бария, содержащего только кислородные вакансии, которые в оксиде бария являются собственными дефектами донорного типа. Так как кислородные вакансии в объеме расположены неупорядоченно, то в соответствии с теорией неупорядоченных систем основной уровень кислородных вакансий должен расщепляться на две подзоны [7]. На необходимость учета данного обстоятельства при рассмотрении эмиссионных свойств оксидов впервые было указано в работе [8]. На рис. 1 обозначено: 1 и 3 — собственные поверхностные состояния оксида, 2 — поверхностные состояния, связанные с кислородными вакансиями, 4 — зона проводимости, 5 — валентная зона,  $E_C$  — уровень дна зоны проводимости,  $E_V$  и  $E_{VS}$  — уровень верха валентной зоны в объеме и на поверхности оксида соответственно,  $N_C$  — плотность состояний в зоне

проводимости,  $V_1^{--}$  и  $V_2^{--}$  — плотности состояний соответственно в нижней и верхней подзонах двухзарядной кислородной вакансии,  $V^-$  — плотность состояний однозарядной кислородной вакансии,  $E_F$  — уровень Ферми,  $E_1, E_2, E_D$  и  $E_C$  — энергии переходов между соответствующими электронными уровнями. На рис. 2 приведены расчетные зависимости работы выхода оксида бария  $\phi$  от концентрации кислородных вакансий  $N_{vol}$  при различных значениях температуры [9,10], которые хорошо согласуются с многочисленными экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

Известно, что металлопористые катоды являются эмиссионно-неоднородными, при этом требуется проведение этапа активирования катода, который включает прогрев катода в вакууме при повышенной температуре [1–3]. После изготовления металлопористого катода, которое включает пропитку вольфрамовой матрицы алюминатами бария-кальция при температуре 1850°С, оксидная фаза катода содержит некоторое количество кристаллитов оксида бария, образовавшихся при охлаждении катода ниже температуры интенсивного испарения оксида бария, составляющей примерно 1200°С [3,4]. При этом этап активирования катодного материала с физико-химической точки зрения заключается в увеличении количества кристаллитов оксида бария и формировании в них оптимальной концентрации кислородных вакансий [8–10]. Таким образом, структуру металлопористого катодного материала можно представить в виде, показанном на рис. 3, где цифрами обозначено: 1 — зерна оксидной фазы (алюминатов), 2 — зерна вольфрама, 3 — кристаллиты оксида бария, 4 — поры,  $a$  — средний размер зерен кристаллитов оксида бария,  $D$  — среднее расстояние между кристаллитами оксида бария.

В металлопористых катодах образование кристаллитов оксида бария на этапе изготовления и активирования катода может происходить только в результате взаимодействия алюминатов с вольфрамом. Прямое разложение алюмината на оксиды бария и алюминия невозможно из-за термодинамических ограничений, а выделение кристаллитов оксида бария и формирование в них кислородных вакансий в результате взаимодействия

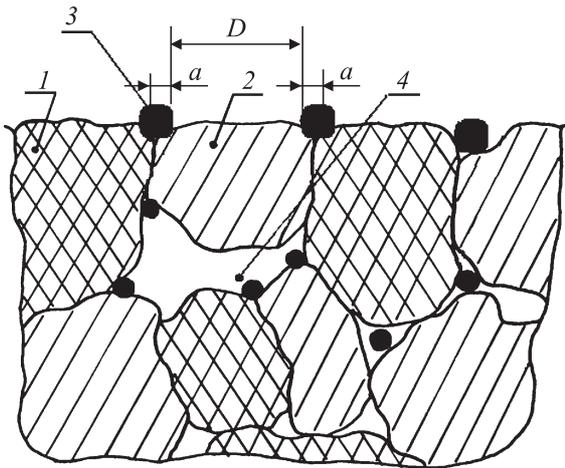
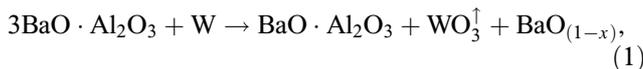


Рис. 3. Структура металлопористого и скандатного катода в разрезе.

алюминатов с вольфрамом связано с летучестью оксида вольфрама. Данную реакцию можно записать в виде



где  $x$  — отклонение оксида бария от стехиометрии, а стрелка у оксида вольфрама означает переход его в газовую фазу, что и сдвигает реакцию (1) вправо. Образующийся вторичный алюминат при этом сдвигается вправо по диаграмме состояния оксидной системы [4] в сторону уменьшения содержания оксида бария.

Аналогично реакции (1) в металлопористом катоде может протекать и реакция взаимодействия алюмината кальция с вольфрамом с образованием нестехиометричного оксида кальция и летучего оксида вольфрама, а в осмированных катодах — взаимодействие алюминатов бария и кальция с осмием с образованием нестехиометричных оксидов бария и кальция и летучего оксида осмия.

На этапе срока службы катода образование новых кристаллитов оксида бария на границах контакта алюмината бария и вольфрама происходит в соответствии с реакцией (1), но с меньшей скоростью, чем на этапе активирования катода из-за более низкой температуры катода. При этом рост размеров и числа кристаллитов оксида бария ограничивается образованием „запирающей“ прослойки в виде соединений  $\text{Ba}_3\text{WO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{WO}_5$ ,  $\text{BaWO}_4$ , формирующейся на границе зерен оксида бария в результате их взаимодействия с парами оксида вольфрама, поступающими из объема катода в его приповерхностную область, по реакции



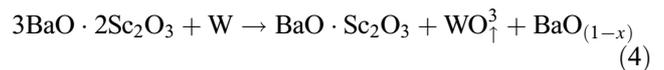
На этапе срока службы катода протекают и другие процессы, ответственные за эмиссионные свойства катода — перенос атомов кислорода между некоторыми

оксидами в результате их прямого твердофазного взаимодействия или кнудсеновского переноса кислорода по порам, например, по реакции



где  $(x_1 + x_2) = (x_3 + x_4)$ ,  $x_3 > x_1$ ,  $x_4 < x_2$ . Протекание данного процесса обусловлено различием значений свободной энергии образования оксидов бария и кальция.

Скандатные катоды, помимо вольфрама и алюминатов бария-кальция, дополнительно содержат скандий в составе оксида скандия, скандатов бария-кальция или интерметаллидов „скандий-рений/рутений/другой элемент“ [5]. В первом случае наличие оксида скандия формально не влияет на формирование кристаллитов оксида бария, но атомы скандия могут внедряться в кристаллическую решетку оксида бария с образованием точечных дефектов замещения. Во втором случае взаимодействие скандатов бария и кальция с вольфрамом протекает по реакции



с выделением кристаллитов оксида бария, но с другой концентрацией кислородных вакансий. В третьем случае скандий может оказывать влияние на эмиссионные свойства кристаллитов оксида бария путем внедрения собственных атомов в кристаллическую решетку оксида бария также с формированием точечных дефектов замещения. Отметим, что дефекты такого типа могут формироваться и при внедрении в кристаллическую решетку оксида бария атомов кальция, алюминия и вольфрама в металлопористых и скандатных катодах. На важность такого обстоятельства указывает хорошо известный факт, что работа выхода и металлопористых, и скандатных, и оксидных катодов существенно ниже, чем работа выхода чистого оксида бария, например на платиновой подложке [11].

## Электронные состояния бария в катодных материалах

В соответствии с известными литературными данными [4] по диаграммам состояния двойных оксидных систем атомы кальция, алюминия, вольфрама и скандия в оксиде бария в макроколичественном смысле не растворяются. Однако растворимость указанных элементов в оксиде бария принципиально не равна нулю. Поэтому эмиссионные свойства катодного материала будут определяться эмиссионными свойствами оксида бария, содержащего кислородные вакансии, которые „скорректированы“ следующими факторами:

— микроколичествами легирующих элементов — Ca, Al, W, Sc в объеме и в приповерхностной области кристаллитов оксида бария,

— отклонением от стехиометрии оксида бария „по барью“, которое возникает при микролегировании оксида бария элементами с валентностью больше двух, что обусловлено требованием электронейтральности элементарных ячеек кристалла.

При исследовании электронной структуры модельных и реальных катодных материалов нами был использован электронный спектрометр высокого разрешения [12]. Спектрометр оснащен электронным анализатором типа сферического зеркала, источником рентгеновского излучения, электронными пушками нескольких типов и позволяет проводить исследования материалов методами оже-спектрии, электронной спектрии для химического анализа (ЭСХА), спектрии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ).

Технология приготовления экспериментальных образцов была следующей. В качестве исходных компонентов были использованы порошки карбонатов бария и кальция, порошок вольфрама и порошки оксидов алюминия и скандия. При изготовлении модельных катодных материалов порошки были смешаны в молярных пропорциях, отнесенных к чистым оксидам. После перемешивания компонентов в установке планетарного типа образцы материалов помещали в молибденовые лодочки с алундированным молибденовым вкладышем на никелевых пластинах и спекали „насыпью“ в вакуумной печи с плавным подъемом температуры до  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 h. После этого из спеченных порошков прессовали таблетки диаметром 7.6 mm и толщиной 1 mm при удельном усилии прессования  $P_{\text{сп}} \sim 4.5\text{--}5\text{ t/cm}^2$ . Образцы металлопористых и скандатных катодных материалов получали пропиткой по стандартной технологии пористой вольфрамовой губки соответствующими алюминатами или скандатами бария-кальция, а также алюминатами-скандатами бария-кальция.

После вакуумного спекания модельных материалов катодов в них можно было ожидать формирование следующих типов кристаллитов:

- оксида бария, содержащего кислородные вакансии,
- оксида бария, легированного атомами кальция, алюминия, скандия или вольфрама и содержащего кислородные вакансии,
- остатков кристаллитов исходных карбонатов бария или кальция и кристаллитов гидратированных гидроксидов бария или кальция.

Наличие в составе образцов модельных катодных материалов остатков кристаллитов исходных карбонатов и кристаллитов гидратированных гидроксидов после их вакуумного отжига было подтверждено рентгенофазовым анализом образцов. Поэтому в задачи исследований методами электронной спектроскопии входило определение типа электронных состояний атомов бария в образцах материалов в зависимости от их составов. Кроме того, в задачи исследования входило изучение структуры верхнего края валентной зоны кристаллитов оксида бария на наличие вблизи него поверхностных

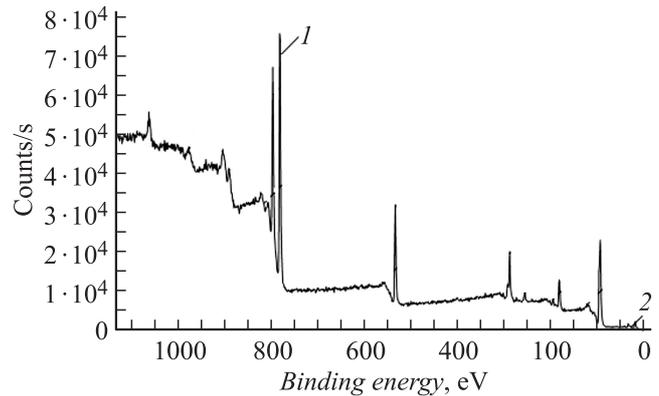


Рис. 4. Обзорный электронный спектр модельного материала на основе  $\text{BaCO}_3$ , отожженного в вакууме при  $1200^{\circ}\text{C}$ .

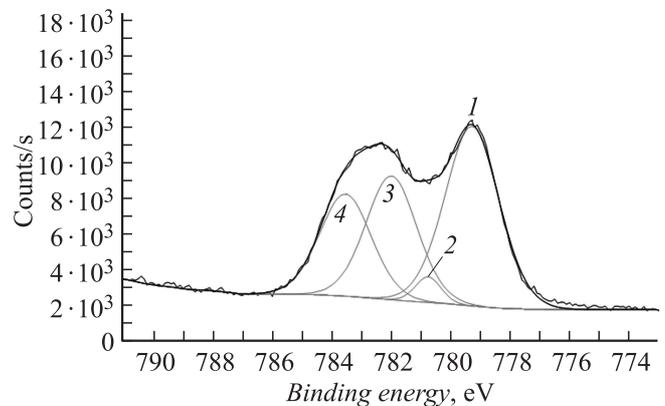


Рис. 5. Структура  $3d_5$ -электронного уровня карбоната бария, отожженного в вакууме при  $1200^{\circ}\text{C}$ .

состояний, в том числе обусловленных легированием оксида бария, а также концентрации кислородных вакансий в оксиде бария.

На рис. 4 в качестве примера приведен обзорный электронный спектр образца, полученного после вакуумного отжига чистого карбоната бария при рентгеновском возбуждении спектра. Кроме основных компонентов, входящих в состав карбоната бария, образец содержал в небольшом количестве примеси алюминия (от материала алундированного молибденового вкладыша), палладия, так как в данной печи ранее проводилась термообработка палладий-бариевых катодов, и никеля от никелевой пластины, на которой отжигались образцы материалов. Анализ электронных состояний бария в модельных и реальных катодных материалах проводили путем детального изучения пика 1, соответствующего  $3d_5$ -уровню бария, а также структуры пика 2, соответствующего верхнему краю валентной зоны.

На рис. 5 в качестве примера приведена структура электронного  $3d_5$ -уровня бария в карбонате бария, отожженном при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  в вакууме. На этом же рисунке приведено разбиение уровня на гауссовы пики 1–4. Компьютерная программа электронного спек-

Таблица 2. Структура электронных 3d5-уровней бария в модельных материалах

Барий в соединении	Параметр	BaO	0.9BaO + 0.1CaO	0.9BaO + 0.1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9BaO + 0.1W	0.9BaO + 0.Sc
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub>	<i>E</i> , eV	–	784.44	–	–	–
	$\Delta E$ , eV	–	1.67	–	–	–
	<i>I</i> , counts/c	–	1662	–	–	–
BaCO <sub>3</sub>	<i>E</i> , eV	783.62	783.67	–	–	–
	$\Delta E$ , eV	2.12	1.58	–	–	–
	<i>I</i> , counts/c	5716	2679	–	–	–
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Al <sub>y</sub>	<i>E</i> , eV	–	782.52	782.33	782.52	782.83
	$\Delta E$ , eV	–	2.06	1.91	1.91	2.21
	<i>I</i> , counts/c	–	4008	4054	3920	5832
BaO <sub>(1-x)</sub>	<i>E</i> , eV	782.07	–	–	–	–
	$\Delta E$ , eV	2.11	–	–	–	–
	<i>I</i> , counts/c	6931	–	–	–	–
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Sc <sub>y</sub>	<i>E</i> , eV	–	–	–	–	781.69
	$\Delta E$ , eV	–	–	–	–	1.95
	<i>I</i> , counts/c	–	–	–	–	5410
Барий в алюминате бария	<i>E</i> , eV	–	–	781.10	781.21	–
	$\Delta E$ , eV	–	–	2.03	2.14	–
	<i>I</i> , counts/c	–	–	8200	7630	–
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ni <sub>y</sub>	<i>E</i> , eV	780.83	780.83	–	–	–
	$\Delta E$ , eV	1.04	1.79	–	–	–
	<i>I</i> , counts/c	1440	2807	–	–	–
Барий в скандате бария	<i>E</i> , eV	–	–	–	–	780.41
	$\Delta E$ , eV	–	–	–	–	1.50
	<i>I</i> , counts/c	–	–	–	–	1934
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> W <sub>y</sub>	$\Delta E$ , eV	–	–	–	779.61	–
	$\Delta E$ , eV	–	–	–	2.08	–
	<i>I</i> , counts/c	–	–	–	6160	–
Ba(OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	<i>E</i> , eV	779.36	779.20	779.41	–	779.27
	$\Delta E$ , eV	2.23	2.03	2.14	–	2.06
	<i>I</i> , counts/c	10062	8790	6536	–	7600

трометра позволяет проводить разбиение пика на произвольное число гауссовых пиков произвольной ширины. Поэтому нами разбиение 3d5-пиков бария на гауссовы пики проводилось на основе следующих физических положений:

— ширина гауссова пика должна быть не менее 1 eV, что отражает аппаратное уширение линий спектрометром,

— ширина гауссова пика должна быть минимальной, но не более 3 eV, что отражает малую предельную концентрацию возможных примесей в оксиде бария, расположенных неупорядоченно в кристаллической решетке оксида бария,

— в образце на основе карбоната бария присутствуют пики от состояний бария в карбонате бария и гидратированном гидроксиде бария, наличие которых установлено методом рентгенофазового анализа.

В табл. 2 приведена расшифровка электронных состояний бария в исследованных модельных катодных материалах, проведенная с учетом отмеченных выше физических положений, а в табл. 3 — расшифровка электронных состояний бария в реальных катодных материалах.

Результаты, полученные при исследовании модельных катодных материалов методом ЭСХА, экспериментально подтверждают наличие растворимости атомов кальция, алюминия, скандия и вольфрама в кристаллитах оксида бария, которые формируются при разложении карбонатов в результате вакуумного отжига. Чувствительности метода ЭСХА оказалось недостаточно для регистрации кристаллитов оксида бария, содержащих кислородные вакансии и растворенные в указанных кристаллитах атомы кальция, алюминия, скандия и вольфрама, в некоторых образцах реальных катодных материалов после их изготовления. Для их селективной регистрации

**Таблица 3.** Структура электронных 3d5-уровней бария в металлопористом и вариантах скандатных катодных материалов

Барий в соединении	Параметр	W + 2.5BaO·0.4CaO· Al <sub>2</sub> + 5%Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W + 2.5BaO·0.4CaO· 0.5Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W + 2.5BaO·0.4CaO· Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W + 2.5BaO·0.4CaO· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Al <sub>y</sub>	<i>E</i> , eV	782.64	–	–	–
	$\Delta E$ , eV	1.23	–	–	–
	<i>I</i> , counts/c	370	–	–	–
BaO <sub>(1-x)</sub>	<i>E</i> , eV	–	782.22	–	–
	$\Delta E$ , eV	–	1.68	–	–
	<i>I</i> , counts/c	–	700	–	–
Барий в алюминате бария	<i>E</i> , eV	–	–	–	781.30
	$\Delta E$ , eV	–	–	–	1.89
	<i>I</i> , counts/c	–	–	–	968
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Sc <sub>y</sub>	<i>E</i> , eV	781.71	–	–	–
	$\Delta E$ , eV	0.93	–	–	–
	<i>I</i> , counts/c	480	–	–	–
Барий в скандате бария	<i>E</i> , eV	780.34	780.43	780.46	–
	$\Delta E$ , eV	1.65	1.75	1.89	–
	<i>I</i> , counts/c	4080	4830	7290	–
Барий в алюминате бария-кальция	<i>E</i> , eV	–	–	–	780.21
	$\Delta E$ , eV	–	–	–	1.55
	<i>I</i> , counts/c	–	–	–	4400

нами был использован метод спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, описанный в разделе „Концентрация кислородных вакансий“.

## Электронные состояния кислородных вакансий

Электронная структура уровней кислородных вакансий в модельных катодных материалах исследовалась путем регистрации оптического поглощения образцов материалов в диапазоне длин волн 600–1100 nm с использованием оптического спектрометра  $T - 70 + (UV/VIS)$  фирмы PG Instruments Ltd. Шаг при развертке спектров составлял 0.5 nm, эффективная ширина щели — 5 nm. Методики исследования и обработки экспериментальных данных детально описаны в работе [13].

Исходными положениями при исследованиях модельных образцов катодных материалов были следующие:

— ионы металлов из дополнительных к оксиду бария компонентов материалов катода в процессе спекания компонентов внедряются в решетку оксида бария до максимальной растворимости,

— области оптического поглощения неразложившихся карбонатов и оксидов алюминия и скандия лежат вне используемого в исследованиях оптического диапазона длин волн,

— в спектрах поглощения могут присутствовать линии поглощения на гидроксильных группах, внедренных в оксид бария,

— из-за большого отношения объема частиц материалов к площади их поверхности переходы, связанные с поверхностными состояниями, в спектрах не наблюдаются.

Поглощение света в оптической среде, энергетическая диаграмма которой показана на рис. 1, можно представить в виде

$$I_{tr} = I_0 \exp \left\{ -x \left[ \sum \alpha_i(\text{OH}^-) + \alpha(R) + \alpha(IR) + \alpha(E_1) + \alpha(E_2) + \alpha(E_C) + \alpha(E_D) \right] \right\}. \quad (5)$$

Здесь  $I_{tr}$  — интенсивность прошедшего излучения,  $I_0$  — интенсивность падающего излучения,  $x$  — толщина образца,  $\alpha_i(\text{OH}^-)$  — коэффициенты поглощения света на трех модах колебаний гидроксильных групп,  $\alpha(R)$  — коэффициент рэлеевского рассеяния света,  $\alpha(IR)$  — коэффициент поглощения инфракрасного излучения,  $\alpha(E_1)$ ,  $\alpha(E_2)$ ,  $\alpha(E_C)$ ,  $\alpha(E_D)$  — коэффициенты поглощения при электронных переходах, обозначенных на рис. 1. При этом аналитические выражения для рэлеевского рассеяния и инфракрасного поглощения хорошо известны [14]. На рис. 6 в качестве примера приведен спектр поглощения образца оксида бария, очищенный от шумов, из которого вычтены спектры рэлеевского и инфракрасного поглощений [13]. Пики *A*, *B* и *E* относятся к поглощению на гидроксильных группах в оксиде бария, пики *C* и *D* соответствуют переходам, показанным на рис. 1. Отношение площадей пиков *C* и *D* позволяет определить эффективный заряд двухзарядной кислородной вакан-

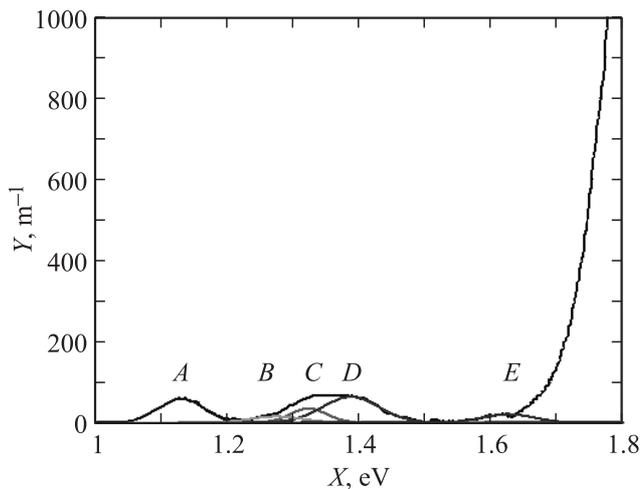


Рис. 6. Спектр пропускания оксида бария после вычитания спектров рэлеевского и инфракрасного поглощения.

сии  $e^*$ , а расстояние  $\Delta$  между максимумами пиков  $C$  и  $D$  — значение эффективной массы электронов на двухзарядной кислородной вакансии.

Действительно, в соответствии с [15] относительная эффективная масса электронов  $m^*/m$  может быть приближенно представлена в виде

$$\frac{m^*}{m} \approx \frac{mU_g}{\pi^2 \hbar^2 g^2}, \quad (6)$$

где  $m$  — масса электрона,  $g$  — волновой вектор электрона на границе зоны Бриллюэна,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $U_g$  — возмущающая случайная потенциальная энергия взаимодействия между кислородными вакансиями, приводящая к расщеплению их уровней. При этом величина  $g = \pi/a$ , где  $a$  — параметр кристаллической решетки оксида бария, а величину  $U_g$  приближенно можно принять равной  $U_g = \Delta/4$ . Величина эффективного заряда кислородной вакансии равна

$$e^* = 1 + \frac{S_C}{S_D}, \quad (7)$$

где  $S_C$  и  $S_D$  — площади пиков  $C$  и  $D$  соответственно на рис. 6.

Для нахождения значений энергий  $E_1$  и  $E_2$  следует учесть, что соответствующие коэффициенты поглощения с учетом выражения для плотности состояний в зоне проводимости оксида бария  $N_C$  можно представить в виде

$$\alpha(E_1) = A_1(E - E_1)^{1/2}, \quad \alpha(E_2) = A_2(E - E_2)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — константы. В этом случае зависимость рис. 6, но представленная в координатах  $X-(Y)^2$ , позволяет определить данные параметры путем экстраполяции правой ветви рис. 6 к нулевому значению  $(Y)^2$ . Тогда величина  $E_{V--} = (E_1 + E_2)/2$ , а величина  $E_{V-} = (E_C + E_D)/2$ . Усредненные значения параметра

расщепления основного состояния кислородных вакансий  $\Delta$  могут быть найдены с учетом соотношений

$$\Delta_1 = (E_1 - E_2), \quad \Delta_2 = (E_D - E_C), \quad \Delta = (\Delta_1 + \Delta_2)/2. \quad (9)$$

Определенные экспериментально параметры электронной структуры кислородных вакансий в модельных катодных материалах приведены в табл. 4. В ней же приведены значения валентности элементов  $Z_{\text{ion}}$ , легирующих оксид бария, а также отношения ионных радиусов легирующих элементов к ионному радиусу бария  $R_{\text{ion}}/R_{\text{Ba}}$ .

Полученные результаты показывают, что растворенные в оксиде бария такие элементы, как кальций, вольфрам, алюминий, скандий, слабо влияют на положение однократно и двукратно заряженных кислородных вакансий, но существенно влияют на величину расщепления уровня кислородных вакансий и их эффективный заряд. При этом факторами, определяющими данное влияние, являются как величина валентности легирующего элемента, так и его ионный радиус.

## Структура валентной зоны

На рис. 7, *b* в качестве примера приведена структура края валентной зоны модельного катодного материала „карбонат бария–оксид скандия“, отожженного в вакууме при 1200°C. Область 1 на рис. 7, *b* соответствует собственно валентной зоне оксида бария, область 2 — поверхностным состояниям, сформировавшимся в результате легирования оксида бария скандием. Отметим, что в остальных исследованных образцах модельных материалов, в которых оксид бария легирован примесями кальция, алюминия или вольфрама, область 2 отсутствует, а область 1 сдвинута вправо в сторону уровня Ферми  $E_F$ , которому соответствует нулевое значение энергии связи. В реальных катодных материалах на основе вольфрамовой губки, пропитанной оксидной фазой, край валентной зоны зарегистрировать не удалось, так как на него накладывается зона проводимости вольфрама. Это связано с тем, что размер пор в материалах, заполненных оксидной фазой, составляет 10–20  $\mu\text{m}$ , а размер рентгеновского пучка — примерно 100  $\mu\text{m}$ .

Обработку спектров края валентной зоны проводили с учетом того обстоятельства, что вблизи края валентной зоны плотность электронных состояний  $N_V(E)$  описывается приближенным соотношением

$$N_V(E) \approx \sqrt{|E_{VS} - E|}. \quad (10)$$

В этом случае зависимость рис. 7, *b*, но представленная в координатах  $X-(Y)^2$ , где  $X$  — энергия связи,  $Y$  — интенсивность сигнала, имеет вид, показанный на рис. 7, *a*, и позволяет определить параметр  $N_{VS}$  путем экстраполяции правой ветви области 1 рис. 7, *a* к нулевому значению  $(Y)^2$ . Значения данного параметра относительно уровня Ферми для исследованных модельных катодных материалов приведены в табл. 4.

**Таблица 4.** Параметры электронной структуры оксида бария в модельных материалах

№	Состав, моль	$\Delta$ , meV	$e^*$	$E_{V-}$ , eV	$E_{V--}$ , eV	$(E_F - E_{VS})$ , eV	$R_{ion/Ba}$	$Z_{ion}$
1	BaO	45	1.39	1.35	1.75	2.70	1.0	+2
2	0.9BaO·0.1CaO	65	1.57	1.38	1.80	2.75	0.75	+2
3	0.9BaO·0.1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	1.66	1.36	1.78	3.00	0.41	+3
4	0.9BaO·0.1W	68	1.44	1.38	1.77	3.05	0.47	+6
5	0.9BaO·0.1Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1.46	1.41	1.78	4.00	0.60	+3

Отметим, что приведенные значения данного параметра можно рассматривать как относительные значения для различных материалов. Для нахождения их абсолютных значений, которые позволили бы определить абсолютные значения искривления энергетических зон вблизи поверхности материалов, необходимо внести поправку на контактную разность потенциалов между материалом образцов и материалом коллектора электронов, которая может быть оценена величиной 0.5–0.6 eV.

Таким образом, только легирование оксида бария скандием формирует на поверхности оксида примесные поверхностные состояния, сдвигающие валентную зону оксида вниз по шкале энергии, т.е. уменьшающие искривление энергетических зон оксида у его поверхности вверх и соответственно работу выхода.

### Концентрация кислородных вакансий

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  $\Delta E_{vol}$  и  $\Delta E_{surf}$  опреде-

ляются выражениями [16]

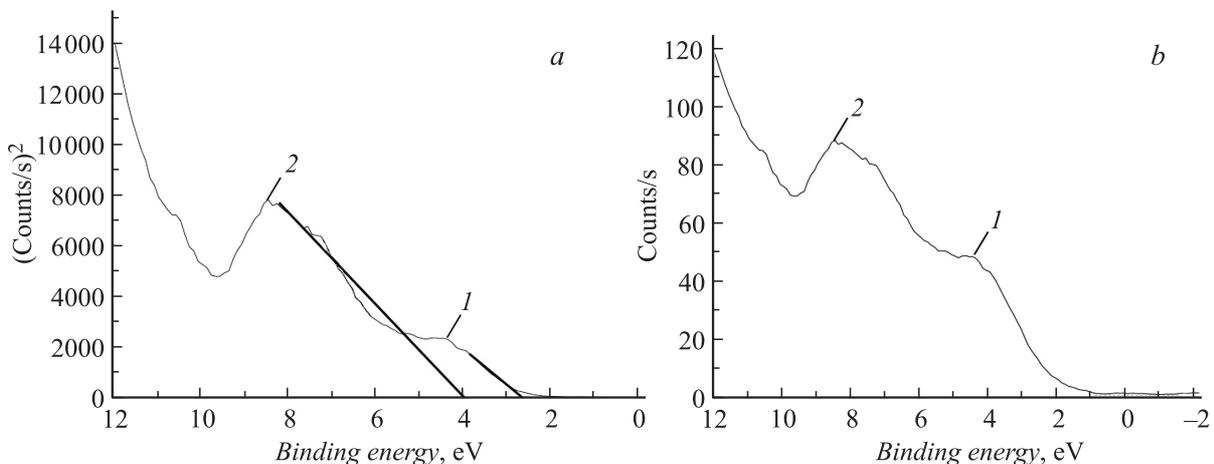
$$\Delta E_{vol} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{vol}}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \tag{11}$$

$$\Delta E_{surf} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{surf}}{2 \epsilon \epsilon_0 m^*}}, \tag{12}$$

где  $e^*$  — эффективный заряд кислородной вакансии,  $m^*$  — эффективная масса электронов кислородных вакансий,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\epsilon = 3.6$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария,  $N_{vol}$  — объемная концентрация кислородных вакансий,  $N_{surf}$  — поверхностная концентрация кислородных вакансий. Кроме того, потери могут быть обусловлены и межзонным возбуждением, например, с уровня кислородной вакансии или из валентной зоны в зону проводимости. При этом следует учитывать, что ниже дна зоны проводимости имеются экситонные состояния с энергией возбуждения экситонов, примерно равной 0.26 eV [17]. Таким образом, полные потери  $\Delta E$  на возбуждение плазмонных колебаний можно представить в виде

$$\Delta E = n_1 \Delta E_{vol} + n_2 \Delta E_{surf}, \tag{13}$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — целые числа.

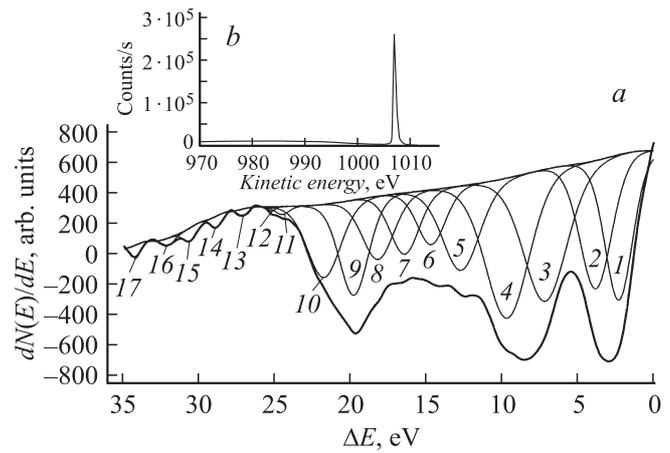


**Рис. 7.** Структура края валентной зоны модельного материала „карбонат бария–оксид скандия“, отожженного в вакууме при 1200°C: *a* — спектр после возведения интенсивности сигнала в квадрат, *b* — исходный спектр.

**Таблица 5.** Таблица расшифровки спектра ХПЭЭ в металлопористом катоде

№ пика	$\Delta E, eV$	Номер ядра				
		1	2	3	4	5
0	0.0	$0E_{surf}$	$0E_{vol}$			
1	2.0			$E_{surf} + E_g$		
2	4.0	$1E_{surf}$	$1E_{vol}$			
3	7.2			$E_{surf} + E_g$		
4	9.7			$1E_{surf} + E_g$	$0E_{surf} + E_{vol}$	
5	12.8	$2E_{surf}$	$2E_{vol}$			
6	14.7			$2E_{surf} + E_g$		
7	16.5			$1E_{surf} + E_{vol}$	$E_{surf} + 1E_{vol}$	
8	18.3	$3E_{surf}$	$3E_{vol}$			
9	19.8			$2E_{surf} + E_g$		
10	21.9			$2E_{surf} + E_g$	$2E_{surf} + E_{vol}$	
11	24.6	$4E_{surf}$	$4E_{vol}$			
12	25.2			$3E_{surf} + E_g$		
13	27.2			$3E_{surf} + E_g$		
14	28.9	$5E_{surf}$	$5E_{vol}$			
15	30.7			$4E_{surf} + E_g$		
16	32.1			$3E_{surf} + E_{vol}$		
17	34.2			$4E_{surf} + E_g$		

На рис. 8, *b* приведен исходный спектр характеристических потерь энергии электронов  $N(E)$  для металлопористого катода на основе оксидной фазы  $2.5BaO \cdot 0.4CaO \cdot Al_2O_3$  при энергии первичных электронов 1005 eV. Для скандатных катодов, составы которых приведены в табл. 3, спектры имеют аналогичный характер. Для повышения чувствительности при выделении характеристических потерь было применено дифференцирование исходного сигнала, так что по оси  $y$  на рис. 8, *a* приведена первая производная распределения вторичных электронов по энергии  $dN(E)/dE$  в относительных единицах. Пики характеристических потерь выделены путем разложения спектра на гауссовы компоненты, сумма их площадей равна площади полного спектра.



**Рис. 8.** Спектр характеристических потерь энергии электронов в металлопористом катоде: *a* — спектр после дифференцирования, *b* — исходный спектр.

В табл. 5 в качестве примера приведена схема расшифровки спектра ХПЭЭ для металлопористого катода. Пик 1 соответствует потерям на возбуждение электронов с уровня кислородных вакансий в зону проводимости с одновременным возбуждением экситона. Остальные пики табл. 5 хорошо описываются пятью рядами в соответствии с соотношением (13) в виде линейных зависимостей. Значения  $\Delta E = 0$  в рядах 1 и 2 добавлены по формальному признакам, чтобы учесть, что зависимости для данных рядов должны проходить через начало координат.

Аналогичная расшифровка спектра была проведена и для скандатного катода с составом оксидной фазы  $2.5BaO \cdot 0.4CaO \cdot Sc_2O_3$ . Рассчитанные в соответствии с соотношениями (11) и (12) параметры электронной структуры оксида бария для металлопористого и скандатного катодов указанного состава представлены в табл. 6. Так как содержание оксида кальция в оксидной фазе металлопористого и скандатного катода состава  $2.5BaO \cdot 0.4CaO \cdot Sc_2O_3$  мало, значения эффективной массы электронов на уровне кислородных вакан-

**Таблица 6.** Параметры электронной структуры металлопористого и скандатного катодов

Параметр	Катод с оксидной фазой $2.5BaO \cdot 0.4CaO \cdot Al_2O_3$	Катод с оксидной фазой $2.5BaO \cdot 0.4CaO \cdot Sc_2O_3$
Эффективный заряд вакансии $e^*$	1.66	1.46
Расщепление зоны кислородных вакансий $\Delta, meV$	62	25
Эффективная масса $m^*/m$	$6.43 \cdot 10^{-4}$	$2.60 \cdot 10^{-4}$
Ширина запрещенной зоны $E_g, eV$	4.71	4.63
Энергия объемного плазмона, $\Delta E_{vol}, eV$	9.90	10.77
Энергия поверхностного плазмона, $\Delta E_{surf}, eV$	7.70	7.80
Концентрация вакансий в объеме, $N_{vol}, m^{-3}$	$6.02 \cdot 10^{25}$	$3.72 \cdot 10^{25}$
Концентрация вакансий на поверхности, $N_{surf}, m^{-3}$	$3.72 \cdot 10^{25}$	$3.90 \cdot 10^{25}$
Относительная концентрация вакансий в объеме, %	1.01	0.63

сий этих материалов в первом приближении принималось соответствующими модельным материалам составов  $0.9\text{BaO}\cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $0.9\text{BaO}\cdot 0.1\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Для скандатных катодов, содержащих одновременно оксид алюминия и оксид скандия, значения потерь  $\Delta E_{\text{vol}}$  и  $E_{\text{surf}}$  лежат в промежутке между значениями для металлопористого и скандатного катодов. Однако параметры концентрации кислородных вакансий для этих катодов нами не рассчитывались ввиду неопределенности значений эффективной массы электронов для данных материалов.

## Заключение

Исследования методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) впервые экспериментально подтвердили наличие растворимости кальция, алюминия, вольфрама и скандия, входящих в состав катодных материалов, в оксиде бария, что отражается в изменении электронных состояний бария в оксиде. Методом спектроскопии оптического поглощения впервые было экспериментально подтверждено расщепление электронного уровня кислородных вакансий в оксиде бария и влияние на величину расщепления, эффективный заряд кислородных вакансий, эффективную массу электронов кислородных вакансий элементов, легирующих оксид бария. При этом параметры электронной структуры кислородных вакансий зависят от ионного радиуса и валентности легирующих элементов. При легировании оксида бария элементом с валентностью больше двух в силу требования электронейтральности элементарных ячеек кристаллической структуры в ней обязательно должны формироваться и вакансии атомов бария с образованием цепочек типа „вакансия бария–вакансия кислорода–легирующий элемент“.

Чтобы понять особое влияние скандия на эмиссионные свойства катодных материалов, отметим следующее. При образовании в кристаллической решетке вакансии, в частности кислородной вакансии в оксиде бария, атомы из первой координационной сферы вокруг вакансии смещаются в стороны вакансии на расстояние до 12% в зависимости от типа кристаллической решетки, а атомы из второй координационной сферы — в противоположную сторону до 3% [18]. Поэтому можно предположить, что легирующие элементы (кроме скандия) располагаются в первой координационной сфере вокруг вакансии, а скандий — во второй координационной сфере. Снижение расщепления уровня кислородных вакансий в оксиде бария, легированном скандием, даже по сравнению с исходным оксидом бария указывает на возможное упорядочение упомянутых выше цепочек точечных дефектов в оксиде бария, что и сопровождается снижением расщепления уровня кислородных вакансий, которое изначально обусловлено их неупорядоченным расположением. В то же время с увеличением расстояния до легирующего элемента

(во второй координационной сфере оно в 2–3 раза больше, чем в первой) существенно возрастает дипольный момент системы „вакансия бария–вакансия кислорода–легирующий элемент“. Поэтому при локализации такой системы вблизи поверхности оксида могут сформироваться дополнительные поверхностные состояния и существенно снизиться величина искривления зон у поверхности, что и подтверждают исследования структуры верхнего края валентной зоны модельных катодных материалов. Снижение искривления энергетических зон у поверхности оксида бария будет сопровождаться соответствующим уменьшением работы выхода, что и наблюдается в катодных материалах, содержащих оксид скандия [5].

Ионная бомбардировка поверхности скандатного катода может приводить к десорбции поверхностных атомов скандия из состава упомянутых выше цепочек дефектов, чем и обусловлена высокая чувствительность скандатных катодов к вакуумным условиям в СВЧ приборах. Для компенсации данного эффекта, собственно, и применяют дополнительное напыление оксида скандия на поверхности катода. Для металлопористых катодов ионная бомбардировка может приводить к изменению концентрации кислородных вакансий в верхнем монослое оксида бария. Однако верхний монослой находится в термодинамическом равновесии с объемом оксида, который можно рассматривать как „резервуар“ кислородных вакансий, что и объясняет более слабую чувствительность металлопористых катодов к ионной бомбардировке по сравнению со скандатными катодами.

Результаты расчета показывают, что после пропитки вольфрамовой матрицы оксидной фазой концентрация кислородных вакансий в скандатном катоде в 1.62 раза меньше, чем в металлопористом катоде. Это означает, что на этапах пропитки и активирования катодов концентрация кислородных вакансий, а значит, и эмиссионная способность „полностью скандатного“ катода будут ниже, чем у металлопористого катода. В свете данного обстоятельства становится понятна и экспериментально подобранная в литературе схема выбора состава скандатного катода, содержащего 95% алюминатной фазы и 5% скандатной [5]. При этом алюминатная фаза в соответствии с реакцией (1) обеспечивает формирование кристаллитов оксида бария с высокой концентрацией кислородных вакансий, а скандатная фаза обеспечивает легирование кристаллитов оксида бария атомами скандия, снижающими искривление энергетических зон вверх и соответственно работу выхода кристаллитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с привлечением оборудования Центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий (ЦКП МФТИ) (код проекта RFMEFI59414X0009).

## Список литературы

- [1] Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. Вып. 4(519). С. 187–190.
- [2] Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2008. Вып. 4(497). С. 3–22.
- [3] Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1(509). С. 5–25.
- [4] Schoenbeck Laura // In: Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. USA. Georgia Institute of Technology, February 2005. 118 p.
- [5] Gartner G., Geintter P., Ritz A. // Appl. Surf. Sci. 1997. N 111. p. 11–17.
- [6] Davison S.G., Levine J.D. Surface states. N.Y., London, Academic Press. 1970.
- [7] Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1971. 437 p.
- [8] Капустин В.И., Марин В.П. // Радиотехн. и электрон. 1983. № 7. С. 1366–1370.
- [9] Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
- [10] Капустин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455–2458.
- [11] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев. „Наукова думка“, 1981. 340 с.
- [12] Капустин В.И., Ли И.П. // Электроника: Наука. Технология. Бизнес. 2015. № 2 (142). С. 124–136.
- [13] Ли И.П., Петров В.С., Прокофьева Т.В., Леденцова Н.Е., Шуманов А.В., Силаев А.Д., Поляков В.С., Капустин В.И., Свитов В.И. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2015. Вып. 2(525). С. 45–58.
- [14] Young M. Optics and Lasers Including Fibers and Optical Waveguides. Berlin & Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. 528 p.
- [15] Киреев П.С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 584 с.
- [16] Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука, 1977. 552 с.
- [17] Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 240 с.
- [18] Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 368 с.