

Электронная структура вариантов составов скандатных и оксидно-никелевых катодов СВЧ приборов

© В.И. Капустин,¹ И.П. Ли,² А.С. Серпичев,¹ А.В. Шуманов,² Н.Е. Кожевникова²

¹ МИРЭА — Российский технологический университет,
119454 Москва, Россия

² АО „Плутон“,
105120 Москва, Россия
e-mail: kapustin@mirea.ru

Поступило в Редакцию 9 июля 2021 г.

В окончательной редакции 28 ноября 2021 г.

Принято к публикации 8 декабря 2021 г.

Методами электронной спектроскопии для химического анализа и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов исследована электронная структура кристаллитов оксида бария, легированного другими химическими элементами, в том числе скандием из скандийсодержащих фаз. Сформулированы физические и физико-химические условия, выполнение которых позволяет сформировать электронную структуру скандатного катода с высоким уровнем термоэлектронной эмиссии: достижение минимума отношения поверхностной объемной концентрации кислородных вакансий и максимума расстояния между верхом валентной зоны и уровнем Ферми.

Ключевые слова: СВЧ приборы, катоды, термоэлектронная эмиссия, работа выхода, электронная структура, электронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52143.211-21

Введение

Начиная с 90-х годов прошлого века научные лаборатории университетов и промышленных предприятий во всех развитых странах проводят исследования, направленные на создание так называемых скандатных катодов, т.е. металлопористых катодов, содержащих в своем составе скандий. По результатам исследования установлено, что такой катод может обеспечить получение плотности тока термоэлектронной эмиссии до 100 А/см², а в перспективе и до 400 А/см² [1–6]. Это открывает возможность создания принципиально новых типов электровакуумных СВЧ приборов. В то же время полученные результаты свидетельствуют о плохой технологической воспроизводимости эмиссионных свойств скандатных катодов, поэтому до настоящего времени никакие промышленные предприятия не освоили серийный выпуск СВЧ приборов с катодами такого типа.

На рис. 1 приведена схема возможных путей создания катодного материала с заданными эмиссионными свойствами. В соответствии с данной схемой научную методологию большинства опубликованных работ можно отнести к исследованию направления (взаимосвязи) 1 данной схемы, когда апробируют различные технологические приемы изготовления катода и измеряют набор эмиссионных свойств продукта технологий — термоэмиссионные и вторично-эмиссионные свойства, стабильность и долговечность свойств, допустимый температурный интервал работы катодного материала.

Так как эмиссионные свойства катодного материала определяются электронной структурой эмиссионно-

активной фазы материала (кристаллитов ВаО), процесс формирования этой фазы на этапе активирования катода определяется исходным фазовым составом материала, исходной микроструктурой материала, микропримесями, которые внедряются в состав активной фазы из других фаз на этапе активирования и работы катода. Поэтому „проектирование“ эмиссионных свойств катода с заданными эмиссионными свойствами, на наш взгляд, целесообразно вести на основе результатов исследований направлений 2–5 на рис. 1. При установлении закономерностей направлений 2–5 выбор технологий по направлениям 6–8, обеспечивающих формирование необходимых

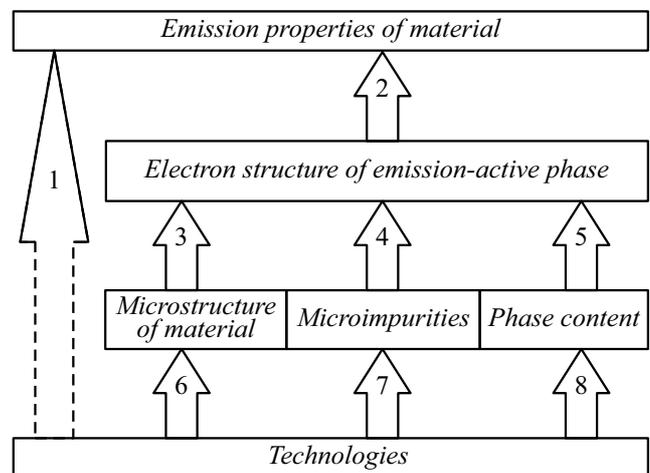


Рис. 1. Схема разработки катодного материала с заданными эмиссионными свойствами.

исходных фазового состава и микроструктуры материала, микролегирование эмиссионно-активной фазы требуемыми микропримесями, будет предопределен почти автоматически на основе известного набора возможных технологических операций.

Впервые целесообразность подхода к созданию катодных материалов на основе изучения направлений 2, 3 и 5 была сформулирована в работах [7,8], а важность изучения направления 4 была теоретически и экспериментально установлена в работах [9–13], причем в работе [10] был впервые экспериментально установлен синергетических эффект влияния микропримесей кальция и стронция на электронную структуру кристаллитов оксида бария. Полученные экспериментальные и теоретические результаты по различным типам катодных материалов были обобщены в монографии [14].

Вместе с тем возможное совместное (синергетическое) проявление влияния микропримесей в кристаллитах ВаО на его электронную структуру оказалось недостаточно изученным, а также недостаточно исследованным оказалось влияние фазового состояния, в частности, компонентов, содержащих скандий, на электронную структуру эмиссионно-активной фазы катодного материала и синергетику ее микролегирования микропримесями. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование электронной структуры материалов и поиск эффектов, в том числе синергетических, влияния микропримесей в ВаО на два параметра, определяющих величину его работы выхода: достижение минимума отношения поверхностной и объемной концентраций кислородных вакансий и максимума расстояния между верхом валентной зоны и уровнем Ферми.

1. Экспериментальные образцы и методики исследований

Для исследования влияния микролегирования на электронную структуру кристаллитов ВаО, прежде всего на объемную и поверхностную концентрацию кислородных вакансий в кристаллитах ВаО, а также для исследования возможного синергетического эффекта двойного легирования, были изготовлены две группы экспериментальных образцов.

В первой группе образцы материалов в виде таблеток диаметром 7 мм и толщиной 1 мм получали спеканием и последующим прессованием таблеток из смеси порошка карбоната бария и порошков дополнительных компонентов в количестве 10% (весовых) — оксида иттрия, рения, палладия, карбоната стронция. Спекание порошков проводили в вакууме при температуре 1200°С в течение 2 h на никелевой пластине. Так как при указанной температуре никель обладает заметной летучестью, в результате спекания в образцах материалов формировались кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии, кристаллиты ВаО, содержащие кислородные

вакансии и легированные атомами дополнительного компонента (иттрия, рения, палладия, стронция), а также кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии и легированные атомами дополнительного компонента и атомами никеля.

Во второй группе образцы материалов в виде таблеток диаметром 7 мм и толщиной 1 мм получали спеканием и последующим прессованием таблеток из смеси порошка вольфрама (90 весовых %), предварительно синтезированного и размолотого в порошок алюмината бария-кальция состава $2.5\text{BaO} \cdot 0.4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и дополнительных компонентов в виде порошков интерметаллида Re_2Sc , порошка сплава 80%W + 20%Re, порошка гидрида скандия ScH_2 . Спекание порошков также проводили в вакууме при температуре 1200°С в течение 2 h, но на вольфрамовой пластине. В результате спекания в образцах материалов формировались кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии, а также кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии и в зависимости от состава смесей легированные атомами вольфрама, рения, скандия и комбинацией указанных элементов.

Порошок интерметаллида Re_2Sc был получен электродуговой переплавкой компонентов в среде очищенного аргона с последующим размолом в шаровой мельнице. Порошок гидрида скандия ScH_2 был получен отжигом скандия в среде водорода с последующим размолом в шаровой мельнице. Порошок сплава 80%W + 20%Re был изготовлен в Научно-производственном комплексе „Передовые порошковые технологии“ (г. Томск) распылением проволоки ВР-20 (сплав 80%W + 20%Re) методом электровзрыва. Порошок сплава ВР-20 состоит из частиц диаметром 1–2 мкм и фракции частиц порошка субмикронных размеров.

Электронные состояния элементов в образцах материалов исследовали методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), при этом расшифровку спектров проводили путем разбиения пиков в спектрах ЭСХА на гауссовы пики с учетом влияния окружения атома другими элементами на сдвиги пиков атомов, которые зависят от величины электроотрицательности указанных элементов. В качестве примера на рис. 2 приведена структура $3d_{5/2}$ -электронного уровня бария в образце материала 90% BaCO_3 + 10% Y_2O_3 , а на рис. 3 — структура $3d_{5/2}$ - и $3d_{3/2}$ -электронных уровней иттрия в этом же образце материала. Расшифровка электронных состояний бария и иттрия в указанном образце приведена в табл. 1 (п.п. 1.1–1.4 соответствуют пикам 1–4 на рис. 2) и в табл. 2 (п.п. 1–4 соответствуют пикам 1–4 на рис. 3).

Концентрацию кислородных вакансий в образцах материалов исследовали методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) при энергии первичных электронов 1005 eV с шагом регистрации 0.05 eV. Для повышения чувствительности

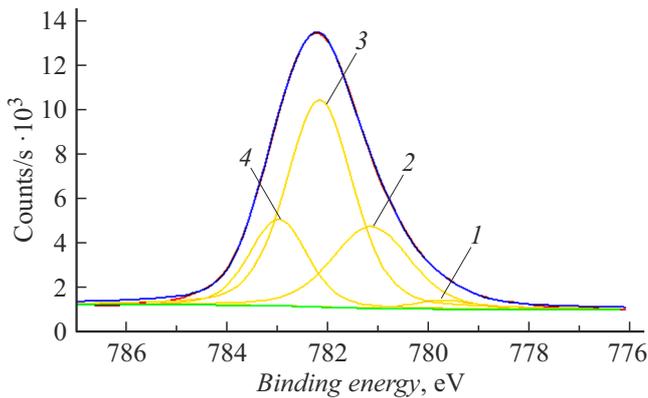


Рис. 2. Структура $3d_{5/2}$ -электронного уровня бария в образце материала $\text{BaCO}_3 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, отожженного в вакууме при 1200°C в течение 2 h.

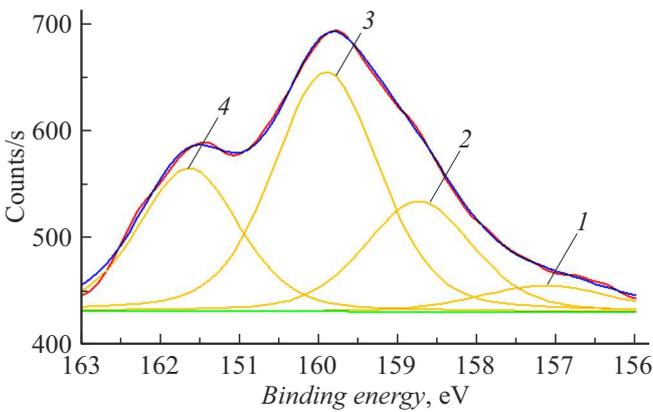


Рис. 3. Структуры $3d_{5/2}$ - и $3d_{3/2}$ -электронных уровней иттрия в образце материала $\text{BaCO}_3 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, отожженного в вакууме при 1200°C в течение 2 h.

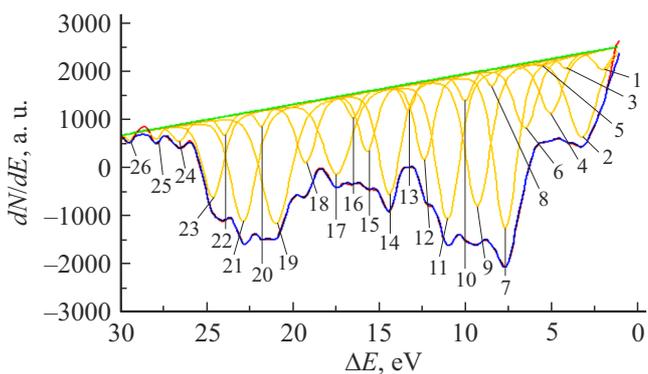


Рис. 4. Спектр характеристических потерь энергии электронов в образце материала $\text{BaCO}_3 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, отожженного в вакууме при 1200°C в течение 2 h.

метода проводили цифровое дифференцирование спектров. В качестве примера на рис. 4 приведен дифференциальный спектр характеристических потерь энергии электронов в образце материала $90\% \text{BaCO}_3 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$.

Характеристические потери энергии электронов в исследованных образцах материалов обусловлены возбуждением поверхностных и объемных плазмонов в металлической фазе материалов из второй группы образцов (вольфрам), а также возбуждением поверхностных и объемных плазмонов в кристаллитах оксида бария, содержащих кислородные вакансии, которые формируют точечные дефекты донорного типа [7,8], и примесные атомы. В этом случае энергии возбуждаемых поверхностных ΔE_S и объемных ΔE_D плазмонов связаны с поверхностной N_S и объемной N_D концентрацией кислородных вакансий соотношениями [14]:

$$\Delta E_D = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_D}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad \Delta E_S = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_S}{2 \epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (1)$$

где e^* — эффективный заряд кислородной вакансии, m^* — эффективная масса электронов кислородных вакансий, \hbar — постоянная Планка, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, $\epsilon = 3.6$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария. Тогда энергия плазменных потерь электронов составит

$$\Delta E = n_1 \Delta E_D + n_2 \Delta E_S, \quad (2)$$

где n_1 и n_2 — целые числа.

При расчете поверхностной и объемной концентраций кислородных вакансий значения эффективной массы электронов на кислородных вакансиях и эффективного заряда вакансий в чистых кристаллитах BaO и в кристаллитах, легированных одним типом микропримесей, брали из [12] и [14], где они были определены экспериментально методом оптического поглощения. Значения указанных параметров для кристаллитов BaO , легированного двумя типами микропримесей, в настоящее время экспериментально не определены. Поэтому для указанного случая двойного легирования при расчетах по соотношениям (1) и (2) брали значения эффективной массы и эффективного заряда для компонента, содержащегося в материале в максимальной концентрации. Такой выбор мог приводить к определенной погрешности при расчете абсолютных значений поверхностной и объемной концентраций вакансий, но не влиял на важнейший параметр — отношение поверхностной и объемной концентраций вакансий в каждом образце.

При расчете поверхностной и объемной концентраций электронов в металлической фазе образцов материалов формально можно использовать соотношения (1) и (2), если положить для металлов $e^* = e$, $m^* = m$, $\epsilon = 1$. В качестве примера в табл. 3 и 4 приведена схема расшифровки спектра характеристических потерь образца материала состава $90\% \text{BaCO}_3 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$.

Положение края валентной зоны N_{VS} относительно уровня Ферми E_F для первой группы материалов определяли методом ЭСХА с учетом того, что вблизи края валентной зоны плотность электронных состояний $N_V(E)$ описывается приближенным соотношением

$$N_V(E) \approx \sqrt{|E_{VS} - E|}. \quad (3)$$

Таблица 1. Расшифровка $3d_{5/2}$ -электронных спектров бария в образцах материалов

№ пика	Энергия пика, eV	Интенсивность пика, counts/s	Ширина пика, eV	Барий в фазе
1	90%BaCO ₃ + 10%Y ₂ O ₃			
1.1	779.70	404.39	1.40	Ba(OH) ₂ · H ₂ O
1.2	781.15	3670.98	1.83	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Y _z
1.3	782.17	9302.08	1.57	BaO _(1-x)
1.4	782.99	3893.82	1.34	Ba _(1-y) O _(1-x) Y _y
2	90%BaCO ₃ + 10%Re			
2.1	780.32	1845.19	1.80	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Re _z
2.2	781.71	13073.08	1.87	BaO _(1-x)
2.3	782.58	609.98	0.96	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y
3	90%BaCO ₃ + 10%Pd			
3.1	780.64	2219.60	1.80	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Pd _z
3.2	781.79	12472.40	1.88	BaO _(1-x)
3.3	782.61	1622.85	1.16	Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y
4	90%BaCO ₃ + 10%SrCO ₃			
4.1	780.55	1426.20	1.99	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Sr _z
4.2	782.14	7593.82	1.85	BaO _(1-x)
4.3	783.07	1129.03	1.04	Ba _(1-y) O _(1-x) Sr _y
5	90%W + 5%2.5BaO · 0.4CaO · Al ₂ O ₃ + 5%Re ₂ Sc			
5.1	779.86	478.98	1.08	Ba _(1-y) O _(1-x) W _y
5.2	780.84	2176.37	1.98	Барий в алюминате бария-кальция
5.3	782.30	1174.76	1.55	Ba _(1-y) O _(1-x) Sc _y
5.4	782.66	192.66	0.72	Ba _(1-y) O _(1-x) Al _y
5.5	783.63	2364.52	1.96	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Re _y Sc _z
5.6	784.68	685.53	1.23	Ba _(1-y) O _(1-x) Ca _y
5.7	785.84	497.79	1.98	BaO ₂
6	90%W + 5%2.5BaO · 0.4CaO · Al ₂ O ₃ + 5%(80%W + 20%Re)			
6.1	780.61	1978.24	1.74	Барий в алюминате бария-кальция
6.2	781.75	591.98	1.12	BaO _(1-x)
6.3	782.77	1656.22	1.66	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y
6.4	784.19	2550.55	1.99	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Re _y W _z
6.5	785.66	860.26	1.99	BaO ₂
7	90%W + 5%2.5BaO · 0.4CaO · Al ₂ O ₃ + 5%ScH ₂			
7.1	780.26	1289.40	1.45	Барий в алюминате бария-кальция
7.2	781.36	2379.82	1.98	Ba _(1-y) O _(1-x) Sc _y
7.3	782.46	560.63	0.99	Ba _(1-y) O _(1-x) Al _y
7.4	783.44	1868.78	1.99	BaCO ₃
7.5	785.09	1423.08	1.96	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Sc _y W _z
7.6	786.38	316.12	1.10	BaO ₂

Таблица 2. Расшифровка электронного спектра иттрия в материале $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$

№ пика	Энергия пика, eV	Интенсивность пика, counts/s	Ширина пика, eV	Иттрий в фазе
1	157.14	24.77	1.95	$3d_{5/2} - Y_{(2-y)}O_{(3-x)}Ba_y$
2	158.74	103.36	1.61	$3d_{3/2} - Y_{(2-y)}O_{(3-x)}Ba_y$
3	159.90	223.86	1.58	$3d_{5/2} - Y_2O_{(3-x)}$
4	161.64	133.73	1.50	$3d_{3/2} - Y_2O_{(3-x)}$

Таблица 3. Схема расшифровки пиков характеристических потерь в материале $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$

№ пика	ΔE , eV	Ширина, eV	Ряд						
			$BaO_{(1-x)}$			$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Y_y$		$Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_yY_z$	
			1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	$0E_{S1}$	$0E_{D1}$		$0E_{S2}$	$0E_{D2}$	$0E_{S3}$	$0E_{D3}$
1	2.05	1.08	$1E_{S1}$						
2	3.23	1.96		$1E_{D1}$	$0E_{S1} + 1E_{D1}$				
3	4.17	0.76	$2E_{S1}$						
4	5.03	1.52			$1E_{S1} + 1E_{D1}$				
5	5.61	0.68				$1E_{S2}$			
6	6.52	1.52	$3E_{S1}$	$2E_{D1}$					
7	7.67	1.55			$2E_{S1} + 1E_{D1}$		$1E_{D2}$	$1E_{S3}$	
8	8.46	0.74	$4E_{S1}$						
9	9.27	1.65		$3E_{D1}$	$3E_{S1} + 1E_{D1}$				
10	10.00	0.88	$5E_{S1}$						
11	11.01	1.62			$4E_{S1} + 1E_{D1}$	$2E_{S2}$			$1E_{D3}$
12	12.36	1.22	$6E_{S1}$						
13	13.27	0.78		$4E_{D1}$	$5E_{S1} + 1E_{D1}$				
14	14.39	1.49	$7E_{S1}$						
15	15.65	1.18			$6E_{S1} + 1E_{D1}$		$2E_{D2}$	$2E_{S3}$	
16	16.44	0.84	$8E_{S1}$	$5E_{D1}$					
17	17.41	1.89			$7E_{S1} + 1E_{D1}$	$3E_{S2}$			
18	19.20	1.31	$9E_{S1}$	$6E_{D1}$	$8E_{S1} + 1E_{D1}$				
19	20.93	1.99	$10E_{S1}$						
20	21.78	0.67			$9E_{S1} + 1E_{D1}$				$2E_{D3}$
21	22.84	1.69	$11E_{S1}$	$7E_{D1}$		$4E_{S2}$	$3E_{D2}$	$3E_{S3}$	
22	23.91	0.72			$10E_{S1} + 1E_{D1}$				
23	24.58	1.42	$12E_{S1}$						
24	26.54	0.91	$13E_{S1}$	$8E_{D1}$	$11E_{S1} + 1E_{D1}$				
25	27.86	0.61			$12E_{S1} + 1E_{D1}$	$5E_{S2}$			
26	29.40	0.44	$14E_{S1}$	$9E_{D1}$	$13E_{S1} + 1E_{D1}$				

Таблица 4. Идентификация рядов характеристических потерь в материале $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$

№ ряда	Уравнение ряда	E_S, eV	E_D, eV	\bar{E}_S, eV	\bar{E}_D, eV
1	$\Delta E = E_{S,1} \cdot n_2$	2.10	—	2.06	3.36
2	$\Delta E = E_{D,1} \cdot n_1$	—	3.27		
3	$\Delta E = E_{S,1} \cdot n_2 + E_{D,1}$	2.01	3.45		
4	$\Delta E = E_{S,2} \cdot n_2$	5.57	—	5.57	7.61
5	$\Delta E = E_{D,2} \cdot n_1$	—	7.61		
6	$\Delta E = E_{S,3} \cdot n_2$	7.61	—	7.61	10.89
7	$\Delta E = E_{D,3} \cdot n_1$	—	10.89		

Примечание. Индексы „S“ и „D“ относятся к поверхностным и объемным параметрам соответственно. В двух правых столбцах даны усредненные значения.

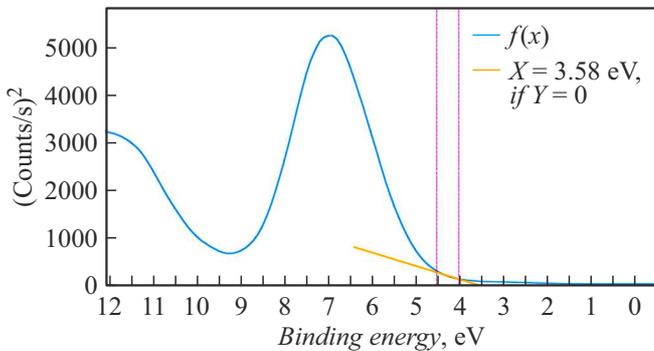


Рис. 5. Структура края валентной зоны образца материала $BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$, отожженного в вакууме при $1200^\circ C$ в течение 2 h в координатах „квадрат интенсивности сигнала—энергия связи“.

В этом случае зависимость квадрата интенсивности сигнала ЭСХА от энергии связи будет прямой линией, экстраполяция которой к оси энергии позволяет определить параметр E_{VS} относительной уровня Ферми, как в качестве примера показано на рис. 5 для образца материала состава $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$. Значения параметра E_{VS} , в свою очередь, позволяют определить и величину, и направление искривления энергетических зон V в кристаллитах оксида бария у поверхности [14]. Определить параметр E_{VS} для второй группы образцов материалов не представлялось возможным, так как в этих образцах валентная зона кристаллитов оксида бария перекрывается зоной проводимости вольфрама.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены сводные результаты расшифровки химических состояний бария в исследованных образцах.

Положение пиков бария в фазах $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$, $BaO_{(1-x)}$, $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}W_y$, $2.5BaO \cdot 0.4CaO \cdot Al_2O_3$, $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ca_y$, $BaCO_3$, $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Al_y$, $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Sc_y$, BaO_2 хорошо согласуется с данными, приведенными в [14]. Это позволило расшифровать и пики состояний бария в кристаллитах BaO , легированных иттрием, рением, палладием, стронцием, в том числе при легировании двумя типами атомов. Полученные результаты подтверждают высказанное выше предположение о том, что в процессе формирования в исследованных образцах материалов эмиссионно-активных кристаллитов BaO , содержащих кислородные вакансии, формируются и кристаллиты BaO , легированные одним или двумя типами микропримесей элементов их состава исходных фаз.

Из приведенной в качестве примера табл. 2 видно, что в образце материала $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$ в процессе прогрева в вакууме параллельно формируются и кристаллиты оксида иттрия, содержащие кислородные вакансии, а также кристаллиты оксида иттрия, содержащие кислородные вакансии и микропримеси атомов бария. Данный результат важен для понимания физико-химических процессов, протекающих в других типах катодных материалов — высокотемпературных катодов на основе оксида иттрия и тантала (синтерированные катоды) и оксида иттрия, оксида алюминия и вольфрама (металлокерамические катоды), которые нашли применение в мощных СВЧ магнетронах.

Как видно из перечня характеристических потерь энергии электронов в образце материала $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$ (табл. 3), все пики могут быть сгруппированы в несколько рядов, которые описываются уравнением (2). Указанные ряды, приведенные в качестве примера для материала $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$ в табл. 4, позволяют определить энергии поверхностных и объемных плазмонов и вычислить величины объемной и поверхностной концентраций кислородных вакансий для оксидных фаз и величины объемной и поверхностной электронной концентрации для металлических фаз. Аналогичные результаты были получены и для других исследованных материалов. В табл. 5 приведены сводные данные указанным параметрам электронной структуры фаз, сформировавшихся в составе исследованных образцов материалов в результате их отжига в вакууме. При расшифровке фаз в табл. 5 учитывали результаты табл. 1, а также принимали во внимание значение интенсивностей пиков характеристических потерь, приведенных на рис. 6 в качестве примера для материала $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$. В табл. 5 жирным шрифтом в правом столбце выделены фазы, для которых имеют место минимальные значения отношения поверхностной и объемной концентрации кислородных вакансий.

Для определения влияния фазового состояния скандия (в составе оксида, интерметаллида, гидрида) в катодном материале на процесс формирования кислородных вакансий в кристаллитах BaO , на рис. 6 приведены концентрационные зависимости (от содержания оксида

Таблица 5. Параметры характеристических потерь (E_S, E_D), а также концентрации кислородных вакансий (N_S, N_D) в катодных материалах

№ фазы	Фаза	Параметр				
		E_S, eV	E_D, eV	N_S, m^{-3}	N_D, m^{-3}	N_S/N_D
1	90%BaCO ₃ + 10%Y ₂ O ₃					
1.1	Ba _(1-y) O _(1-x) Y _y	2.06	3.36	$5.38 \cdot 10^{24}$	$7.15 \cdot 10^{24}$	0.75
1.2	BaO _(1-x)	5.57	7.61	$4.45 \cdot 10^{25}$	$4.15 \cdot 10^{25}$	1.07
1.3	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Y _z	7.61	10.89	$4.53 \cdot 10^{25}$	$4.63 \cdot 10^{25}$	0.98
2	90%BaCO ₃ + 10%Re					
2.1	BaO _(1-x)	2.23	2.89	$6.30 \cdot 10^{24}$	$5.29 \cdot 10^{24}$	1.19
2.2	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y	3.78	5.03	$1.55 \cdot 10^{25}$	$1.37 \cdot 10^{25}$	1.13
2.3	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Re _z	7.21	10.05	$4.06 \cdot 10^{25}$	$3.95 \cdot 10^{25}$	1.03
3	90%BaCO ₃ + 10%Pd					
3.1	BaO _(1-x)	2.43	3.08	$7.48 \cdot 10^{24}$	$6.01 \cdot 10^{24}$	1.25
3.2	Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y	3.83	5.49	$1.26 \cdot 10^{25}$	$1.33 \cdot 10^{25}$	0.95
3.3	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Pd _z	7.36	10.62	$4.23 \cdot 10^{25}$	$4.41 \cdot 10^{25}$	0.96
4	90%BaCO ₃ + 10%SrCO ₃					
4.1	BaO _(1-x)	2.20	2.90	$6.13 \cdot 10^{24}$	$5.33 \cdot 10^{24}$	1.15
4.2	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Sr _z	3.82	5.79	$1.72 \cdot 10^{25}$	$1.97 \cdot 10^{25}$	0.87
4.3	Ba _(1-y) O _(1-x) Sr _y	7.78	11.29	$4.73 \cdot 10^{25}$	$4.98 \cdot 10^{25}$	0.94
5	90%W + 5%2.5BaO · 0.4CaO · Al ₂ O ₃ + 5%Re ₂ Sc					
5.1	Ba _(1-y) O _(1-x) Sc _y	2.22	3.41	$6.25 \cdot 10^{24}$	$7.37 \cdot 10^{24}$	0.85
5.2	Ba _(1-y) O _(1-x) W _y	8.61	11.72	$1.32 \cdot 10^{26}$	$1.22 \cdot 10^{26}$	1.08
5.3	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Re _y Sc _z	8.80	12.24	$8.41 \cdot 10^{25}$	$8.14 \cdot 10^{25}$	1.03
5.4	W	7.82	11.26	$8.89 \cdot 10^{28}$	$9.21 \cdot 10^{28}$	0.97
6	90%W + 5%2.5BaO · 0.4CaO · Al ₂ O ₃ + 5%(80%W + 20%Re)					
6.1	BaO _(1-x)	2.35	3.23	$7.00 \cdot 10^{24}$	$6.61 \cdot 10^{24}$	1.06
6.2	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Re _y W _z	5.81	8.85	$3.67 \cdot 10^{25}$	$4.26 \cdot 10^{25}$	0.86
6.3	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y	9.70	13.50	$1.68 \cdot 10^{26}$	$1.63 \cdot 10^{26}$	1.03
6.4	W	7.86	10.94	$8.98 \cdot 10^{28}$	$8.70 \cdot 10^{28}$	0.72
7	90%W + 5%2.5BaO · 0.4CaO · Al ₂ O ₃ + 5%ScH ₂					
7.1	Ba _(1-y) O _(1-x) Sc _y	2.15	3.58	$5.86 \cdot 10^{24}$	$8.12 \cdot 10^{24}$	0.72
7.2	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Sc _y W _z	5.40	8.09	$1.86 \cdot 10^{25}$	$2.09 \cdot 10^{25}$	0.89
7.3	W	7.27	10.23	$7.68 \cdot 10^{28}$	$7.60 \cdot 10^{28}$	1.01

Примечание. Индексы „S“ и „D“ относятся к поверхностным и объемным параметрам соответственно.

скандия) объемной и поверхностной концентраций кислородных вакансий в образцах материалов на основе порошков вольфрама и фазы 2.5BaO · 0.4CaO · Al₂O₃, в которой оксид алюминия полностью или частично заменялся на оксид скандия [14]. Из рис. 6 видно,

что в широком интервале содержания оксида скандия отношение поверхностной и объемной концентрации вакансий остается неизменным и равным примерно 1.1, что контрастирует с выделенными ячейками в правом столбце табл. 5.

Таблица 6. Параметры искривления энергетических зон у поверхности кристаллитов оксида бария (V)

Параметр	Образец материала					
	BaCO ₃ [9]	BaCO ₃ + CaCO ₃ [9]	BaCO ₃ + Y ₂ O ₃	BaCO ₃ + Re	BaCO ₃ + Pd	BaCO ₃ + SrCO ₃
E_{VS} , eV	2.70	2.75	4.15	3.45	3.83	3.48
V , eV	1.33	1.28	-0.12	0.58	0.20	0.55

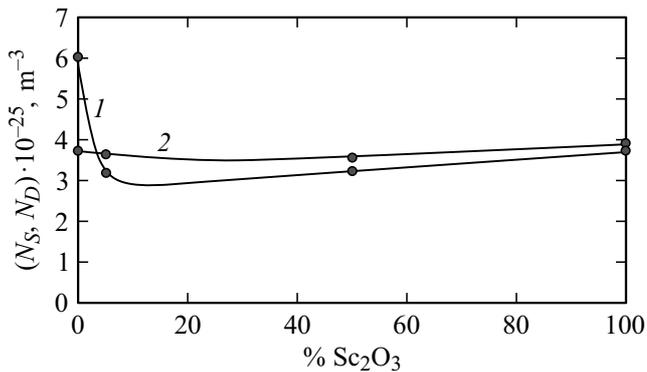


Рис. 6. Зависимости объемной (1) и поверхностной (2) концентраций кислородных вакансий от содержания Sc₂O₃ в катодных материалах.

При изучении положения верхнего края валентной зоны в оксидных фазах методом ЭСХА, как показано на рис. 5, отсутствует возможность отдельного определения положения края валентной зоны для каждой оксидной фазы по отдельности в случае, когда имеется несколько оксидных фаз. В то же время суммарное положение верха валентной зоны и определяет величину суммарного искривления энергетических зон, т.е. величину работы выхода материала. В табл. 6 приведены значения положения верха валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VS}) и величины суммарного искривления энергетических зон (V) кристаллитов оксида бария для исследованных материалов. Оптимальные варианты микролегирования BaO выделены жирным шрифтом.

При отжиге карбоната бария или алюмината бария-кальция в вакууме в присутствии других фаз установившаяся объемная концентрация кислородных вакансий в кристаллитах BaO зависит не только от исходного фазового состава материала, но и от температуры и времени отжига, пористости материала и гранулометрического состава порошковых компонентов. Собственно, в оптимизации гранулометрического состава, пористости, температуры и времени отжига и состоит суть активирования катодного материала, в результате которого в объеме кристаллитов BaO формируется требуемая концентрация кислородных вакансий. Однако верхний монослой кристаллитов BaO в каждый момент времени находит-

ся в термодинамическом равновесии с объемом BaO, при этом

- поверхностная концентрация вакансий, как впервые показано в [13] и видно из результатов настоящей работы, определяется не только равновесием между объемом и поверхностью кристаллита, но и наличием легирующих (примесных) атомов в верхнем монослое кристаллита;

- в свою очередь, именно поверхностная концентрация кислородных вакансий определяет величину искривления энергетических зон у поверхности кристаллитов оксида бария: чем меньше величина искривления, тем меньше и величина работы выхода [13].

В работе [13] была предложена теория скандатных катодов, согласно которой низкую работу выхода кристаллита оксида бария можно обеспечить путем формирования нанокристаллита BaO, в верхнем монослое которого атомы бария полностью или частично заменены атомами скандия. Признаком формирования такой структуры является снижение поверхностной концентрации кислородных вакансий по сравнению с объемной концентрацией кислородных вакансий. Условием формирования такой структуры является размерный фактор легирующего элемента — его ионный радиус должен быть примерно равен 0.60 от ионного радиуса бария. Под данный критерий попадает и никель, ионный радиус которого составляет 0.54 от ионного радиуса бария. На основе теоретического подхода [13] можно сформулировать и более общие условия, обеспечивающие снижение поверхностной концентрации кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария относительно ее объемной концентрации и являющиеся обобщением работы [13] и экспериментальных результатов настоящей работы:

- энтальпия образования оксида легирующего элемента должна быть выше энтальпии образования оксида бария, т.е. энергия связи „ион кислорода—ион легирующего элемента“ должна быть выше энергии связи „ион кислорода—ион бария“;

- для эффективного легирования кристаллитов оксида бария другим элементом, этот элемент в исходной фазе должен находиться в слабосвязанной форме, например, в составе интерметаллида, гидрида или нанокристаллического оксида с высокой избыточной поверхностной энергией;

- для сегрегации легирующего элемента именно в верхнем монослое кристаллита оксида бария указанный

кристаллит должен находиться в виде нанокристаллов, в которых имеет место значительное различие межплоскостного расстояния между первым и вторым монослоями и монослоями в объеме нанокристаллита. В этом случае и вступает в действие размерный фактор легирующего элемента.

Именно указанные условия, как видно из табл. 5, выполняются при введении в исходный карбонат бария дополнительных компонентов в виде интерметаллида Re_2Sc и гидрида ScH_2 , выполняются при малом содержании дополнительного компонента в виде оксида скандия и нарушаются при высокой концентрации оксида скандия в материале. Эти же условия выполняются и при совместном легировании оксида бария никелем и стронцием, на чем, собственно, и основаны высокие термоэмиссионные свойства оксидно-никелевых катодов.

Заключение

1. Критериями достижения минимума работы выхода катодного материала с кристаллитами ВаО в качестве эмиссионно-активного компонента являются обеспечение минимума отношения поверхностной и объемной концентрации кислородных вакансий в ВаО и максимума расстояния между верхом валентной зоны и уровнем Ферми с ВаО.

2. Высокие термоэмиссионные свойства скандатного катода могут быть обеспечены путем формирования в катодном материале кристаллитов оксида бария, в которых в верхнем монослое атомы бария полностью или частично заменены на атомы скандия.

3. Обеспечить эффективное легирование кристаллитов атомами скандия возможно при использовании в составе катодного материала скандия в составе интерметаллида скандия, гидрида скандия или оксида скандия в нанокристаллическом состоянии.

4. Обеспечить сегрегацию атомов скандия именно в верхнем монослое кристаллитов оксида бария возможно путем формирования указанных кристаллитов на этапе активирования катода в виде нанокристаллитов оксида бария.

5. Формирование именно нанокристаллитов оксида бария на этапе активирования катода возможно путем использования активатора разложения алюмината бария-кальция (вольфрама) в виде нанокристаллов вольфрама или паров низших оксидов вольфрама, поступающего к поверхности алюмината из объема катода по порам в алюминате.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Gartner, P. Geintter, A. Ritz. *Appl. Surf. Sci.*, **111**, 11 (1997).
- [2] I.I. Bekh, O.I. Getman, V.V. Il'chenko, A.E. Lushkin, V.V. Panichkina, S.P. Rakitin. *Ukr. J. Phys.*, **54** (3), 297 (2009).
- [3] I. Brodie, B. Vancil. *Proc. IEEE Int. Vacuum Electron. Conf., Monterey, CA, United States. 2014. P. 53–54.*
- [4] C. Lai, J.S. Wang, F. Zhou, W. Liu, P. Hu, C.H. Wang, R.Z. Wang, N.H. Miao. *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 763 (2018).
- [5] X. Liu, B. Vancil, M. Beck, T. Balk. *Materials*, **12**, 636 (2019).
- [6] F. Yang, J. Wang, W. Liu, Y. Wang, M. Zhou. *Proc. IEEE Int. Vacuum Electron. Conf., Monterey, CA, United States. 2014. P. 55–56.*
- [7] В.И. Капустин. *Известия АН СССР, сер. физ.*, **55**(12), 2455 (1991).
- [8] В.И. Капустин. *Перспективные материалы*, **2**, 5 (2000).
- [9] В.И. Капустин, И.П. Ли, В.С. Петров, Н.Е. Леденцова, А.В. Турбина. *Электронная техника, сер. 1: СВЧ-техника*, **1** (528), 8 (2016).
- [10] И.П. Ли, В.С. Петров, Т.В. Прокофьева, Н.Е. Леденцова, А.В. Шуманов, А.Д. Силаев, В.С. Поляков, В.И. Капустин, В.И. Свитов. *Электронная техника, сер. 1: СВЧ-техника*, **2** (525), 45 (2015).
- [11] В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, Ю.Ю. Лебединский, А.В. Заблочкий. *ЖТФ*, **87**(1), 105 (2017). [V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, Yu.Yu. Lebedinskii, A.V. Zablotskii. *Tech. Phys.*, **62** (1), 116 (2017).]
- [12] В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко, В.И. Свитов. *Перспективные материалы*, **3**, 19 (2019). [V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalenko, V.I. Svitov. *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, **10** (5), 1065 (2019).]
- [13] В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко. *ЖТФ*, **90**(1), 161 (2020). [V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalenko. *Tech. Phys.*, **65**(1), 151 (2020).]
- [14] В.И. Капустин, И.П. Ли. *Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов* (ИНФРА-М, М., 2020)