

УДК 621.385.73(088.8)

Электронная структура поверхности и объема оксидной фазы материалов катодов СВЧ-приборов

© Авторы, 2016

© ЗАО «Издательство «Радиотехника», 2016

В.И. Капустин – Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники (МИРЭА)

И.П. Ли – ОАО «Плутон» (Москва)

В.И. Свитов – Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники (МИРЭА)

А.В. Шуманов – ОАО «Плутон» (Москва)

А.В. Турбина – ОАО «Плутон» (Москва)

А.К. Захаров – Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники (МИРЭА)

Исследована структура электронных уровней кислородных вакансий и электронная концентрация в оксиде бария, являющегося основным эмиссионно-активным компонентом металлопористых и «скандатных» катодов СВЧ-приборов. Используются методы спектроскопии оптического поглощения и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов

Ключевые слова: металлопористые катоды, «скандатные» катоды, оксид бария, кислородные вакансии, электронная структура оксида, электронная концентрация в оксиде.

Methods of optical absorption spectroscopy and characteristic electron energy losses spectroscopy is applied for the structure of the electronic levels of the oxygen vacancy and electron concentration in the oxide of barium investigation, which is the main emission-active component of porous metal and «scandate» cathodes for microwave devices.

Keywords: porous metal cathodes, scandate cathodes, barium oxide, oxygen vacancy, electronic structure of oxide, electron concentration in the oxide.

В настоящее время при производстве отпаянных приборов применены композиционные катоды [1]. На многих предприятиях, в том числе в ОАО «Плутон», в СВЧ-приборах используются металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария-кальция состава $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре $1050 \dots 1100^\circ\text{C}$ составляет $10 \dots 15 \text{ A/cm}^2$ [2, 3].

В литературе имеется множество публикаций о свойствах так называемых «скандатных» катодов [4, 5], которые при той же температуре обеспечивают получение на серийных катодах плотности тока до 100 A/cm^2 , а в «рекордных» случаях – до 150 A/cm^2 . Типичный «скандатный» катод также выполнен на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария-кальция, содержащим дополнительно 4...5% оксида скандия. В ряде случаев на поверхность «скандатного» катода дополнительно напыляют слой $\text{W} + 4\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ толщиной в несколько микрометров.

Стандартные металлопористые катоды часто покрывают пленкой осмия для улучшения термоэмиссионных свойств, но в случае «скандатного» катода такая пленка ухудшает их. По некоторым литературным данным катод на основе вольфрамовой губки и с эмиттирующим материалом $3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\%\text{Sc}_2\text{O}_3$, но без пленки «вольфрам – оксид скандия» обеспечивает плотность тока до 30 A/cm^2 .

Известно, что ионы кальция, алюминия, скандия, вольфрама в оксиде бария в макроколичествах не растворяются. Данные о пределах растворимости (а она всегда есть!) указанных элементов в оксиде бария в литературе отсутствуют. Поэтому, на взгляд авторов, эмиссионные свойства и металлопористого, и «скандатного» катодного материалов будут определяться эмиссионными свойствами оксида бария, которые «скорректированы» микроколичествами легирующих элементов Ca, Al, Sc, W в объеме и в приповерхностной области зерен оксида бария и отклонением от стехиометрии оксида бария «по кислороду», т.е. концентрацией кислородных вакансий в оксиде бария [6, 7].

При анализе эффекта влияния оксида скандия на эмиссионные свойства импрегнированного катода в сравнении с влиянием оксида алюминия следует учитывать следующие обстоятельства:

и алюминий, и скандий – элементы III группы Периодической системы с единственной ненулевой степенью окисления +3;

значение свободной энергии (Гиббса) образования оксидов алюминия и скандия различаются примерно на 12% и в 3–3,5 раза превышают свободную энергию образования оксида бария;

атом скандия имеет более высокую энергию ионизации, чем алюминий (примерно на 10%), а ион скандия по сравнению с ионом алюминия имеет в 1,5 раза больший ионный радиус;

механизм активирования стандартного металлопористого катода пленкой осмия – это «унос» кислорода из оксида бария летучим (при температуре выше 450°C) соединением OsO₄, который сопровождается увеличением концентрации кислородных вакансий. «Несовместимость» осмирования катода с добавками оксида скандия свидетельствует о другом механизме влияния скандия на свойства металлопористого катода.

Отметим, что если ион бария замещается трехвалентным элементом (алюминием, скандием), то такие дефекты, в силу общей электронейтральности кристалла, сопровождаются образованием катионных вакансий бария, с которыми образуют нанокластеры.

Цель работы – описать экспериментальное исследование особенностей электронной структуры оксида бария в металлопористом катоде и в «скандатном» катоде с целью создания физической и физико-химической моделей «скандатных» катодов.

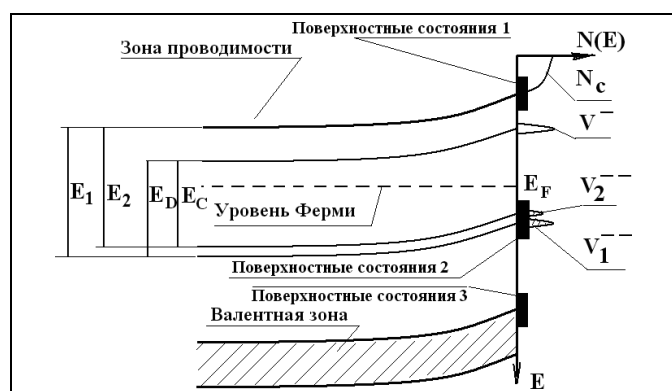


Рис. 1. Энергетическая схема верхних электронных зон оксида бария: 1 – собственные поверхностные состояния акцепторного типа; 2 – поверхностные состояния кислородных вакансий акцепторного типа; 3 – собственные поверхностные состояния донорного типа; N_C – плотность состояний в зоне проводимости; V_1^- и V_2^- – плотности состояний двухзарядной кислородной вакансии в нижней и верхней подзонах соответственно; 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

Модель электронной структуры и методика исследований

На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма оксида бария, содержащего только кислородные вакансии [7, 8].

Известно [9, 10], что кислородные вакансии формируют в зонной структуре оксида бария донорные уровни двухзарядных и однозарядных вакансий. При этом значение эффективного заряда вакансий в общем случае может быть меньше двух и меньше единицы соответственно. Расщепление электронного уровня двухзарядных кислородных вакансий обусловлено их неупорядоченным распределением в оксиде бария и дополнительно неупорядоченным распределением легирующих элементов – вольфрама, кальция, алюминия, скандия – в оксиде бария [7, 11]. В табл. 1 приведена схема влияния различных факторов на значение работы выхода и ряд других параметров электронной структуры оксида бария.

Таблица 1. Влияние дефектов на электронную структуру BaO

Тип дефекта		Кислородная вакансия	Вакансия атомов бария	Дефект замещения иона Ba ионом Al, W или Os
Объем	Тип уровня	Донорный	Акцепторный	Акцепторный, частично компенсирует донорные
	Уровень Ферми	Резко поднимается	Резко опускается	Опускается незначительно
	Работа выхода	Резко снижается	Резко повышается	Повышается незначительно
Поверхность	Тип уровня	Акцепторный	Донорный	Донорный, как за счет вакансий ионов Ba, так и за счет ионов примеси
	Изгиб зон у поверхности	Зона изгибается вверх	Зона изгибается вниз	Изгиб зоны вверх уменьшается
	Работа выхода	Немного повышается	Немного снижается	Снижается с уменьшением изгиба зоны вверх

Электронная структура уровней кислородных вакансий в оксиде бария исследовалась путем регистрации оптического поглощения экспериментальных образцов материалов в диапазоне длин волн 600...1100 нм с использованием оптического спектрометра T-70+ (UV/VIS) фирмы PG Instruments Ltd. Шаг при развертке спектров составлял 0,5 нм, эффективная ширина щели – 5 нм.

Технология приготовления экспериментальных образцов была следующей. В качестве исходных компонентов были использованы компоненты, входящие в состав металлопористых и оксидных катодов: карбонаты бария, кальция, стронция, оксиды алюминия и скандия, а также порошок вольфрама. Порошки были смешаны в молярных пропорциях в пересчете на чистые оксиды. После тщательного перемешивания компонентов образцы материалов помещались в молибденовые лодочки с алундированным молибденовым вкладышем на никелевых пластинах и спекались «насыпью» в вакууме при температуре 1200°C в течение 2 ч. Затем спеки были раздроблены в ступке и взяты расчетные навески, из которых прессовались таблетки диаметром 6,6 мм и толщиной 1 мм. Исходными положениями при исследованиях были следующие:

ионы металлов из дополнительных к оксиду бария компонентов материалов 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;

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

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

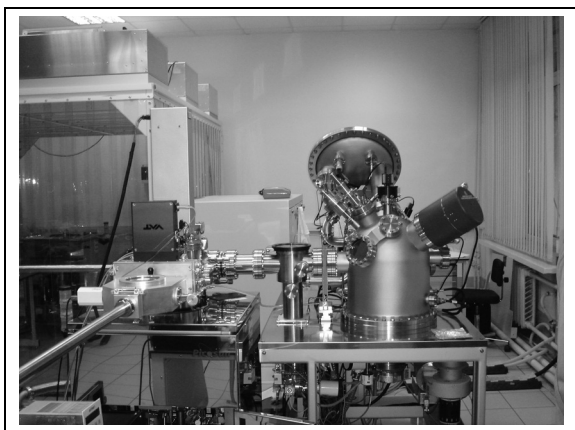


Рис. 2. Внешний вид электронного спектрометра высокого разрешения

При исследовании электронной концентрации в оксидной фазе катодных материалов методом характеристических потерь энергии электронов был использован электронный спектрометр высокого разрешения (рис. 2). Спектрометр оснащен электронным анализатором высокого разрешения типа сферического зеркала, источником рентгеновского излучения, электронными пушками нескольких типов и позволяет проводить исследования материалов методами Оже-спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ).

В качестве образцов при сравнительном исследовании спектров ХПЭЭ были приготовлены образцы стандартного металлопористого катода, в котором вольфрамовая губка пропитывалась оксидной фазой состава $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, а также образцы модельного металлопористого «скандатного» катода, в котором вольфрамовая губка пропитывалась оксидной фазой состава $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$.

Температура синтеза оксидных фаз из карбонатов бария-кальция, оксида алюминия и оксида скандия составляла 1450°C, режим пропитки вольфрамовой губки – 1850°C в течение 4 мин.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Оптическое поглощение в образцах материалов. Поглощение света в оптической среде, энергетическая диаграмма которой представлена на рис. 1, можно представить в виде

$$I_{\text{tr}} = I_0 \exp \left\{ -x \left[\sum \alpha_i (\text{OH}^-) + \alpha(R) + \alpha(IR) + \alpha(E_1) + \alpha(E_2) + \alpha(E_C) + \alpha(E_D) \right] \right\}. \quad (1)$$

Здесь I_{tr} – интенсивность прошедшего 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 [12].

На рис. 3 в качестве примера приведен спектр поглощения образца оксида бария, очищенный от шумов, из которого вычтены спектры рэлеевского и инфракрасного поглощения [8].

Пики *A*, *B* и *E* относятся к поглощению на гидроксильных группах в ВаО, пики *C* и *D* соответствуют переходам, показанным на рис. 1. Отношение площадей пиков *C* и *D* позволяет определить эффективный заряд двухзарядной кислородной вакансии [8], а расстояние Δ между максимумами пиков *C* и *D* – значение эффективной массы электронов на двухзарядной кислородной вакансии. Действительно, в соответствии с [13] относительная эффективная масса электронов m^*/m может быть приближенно представлена в виде

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

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 имеет значение $g = \pi/a$, где a – параметр кристаллической решетки оксида бария, а величину U_g приближенно можно принять равной $U_g = \Delta/4$. Значения параметров электронной структуры в соответствии с рис. 1, в том числе эффективной массы электронов двухзарядной кислородной вакансии и эффективного заряда кислородной вакансии для образцов составов ВаО + (0,1Al₂O₃ и ВаО) + 0,1Sc₂O₃, приведены в табл. 2. Так как содержание оксида кальция в оксидной фазе стандартного и модельного металлопористого катода мало, то эти же значения указанных выше параметров в первом приближении можно отнести и к катодным материалам на основе оксидных фаз 2,5ВаО·0,4СаО·Al₂O₃ и 2,5ВаО·0,4СаО·Sc₂O₃.

Таблица 2. Параметры электронной структуры металлопористого и «скандатного» катодов

Параметр	Катод с оксидной фазой 2,5ВаО·0,4СаО·Al ₂ O ₃	Катод с оксидной фазой 2,5ВаО·0,4СаО·Sc ₂ O ₃
Эффективный заряд вакансии e^* , отн. ед.	1,66	1,46
Расщепление зоны Δ , мэВ	62	25
Эффективная масса m^*/m , отн. ед.	$6,43 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$
«Глубина» уровня кислородной вакансии $\Delta E_v = (E_1 + E_2)/2$, эВ	1,78	1,78
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	4,71	4,63
$\Delta E_{об}$, эВ	9,90	10,77
$\Delta E_{пов}$, эВ	7,07	7,80
$N_{об}$, м ⁻³	$6,02 \cdot 10^{25}$	$6,12 \cdot 10^{25}$
$N_{пов}$, м ⁻³	$3,72 \cdot 10^{25}$	$3,90 \cdot 10^{25}$
Объемная концентрация вакансий C_1 , %	1,01	0,63

Характеристические потери энергии электронов. В полученном после синтеза материале основной оксидной фазой в металлопористом катоде является сложный оксид состава 3ВаО·Al₂O₃, устойчивый до температуры 1750°С, а в «скандатном» катоде – сложный оксид состава 3ВаО·Sc₂O₃, устойчивый до 2050°С. На этапе пропитки вольфрамовой губки и на следующем этапе активирования катода происходит образование кристаллов оксида бария в результате взаимодействия алюминатов или скандатов бария с вольфрамом. Прямое разложение алюминатов или скандатов на оксиды бария и алюминия или скандия невозможно из-за термодинамических ограничений, а выделение оксида бария в результате взаимодействия алюминатов или скандатов с вольфрамом связано с летучестью оксида вольфрама. При этом «унос» кислорода из оксида бария оксидом вольфрама и обуславливает формирование в оксиде бария кислородных вакансий, ответственных за его термоэмиссионные свойства. Условно уравнение данной реакции, с учетом типа диаграммы состояния ВаО–Al₂O₃, можно записать в виде

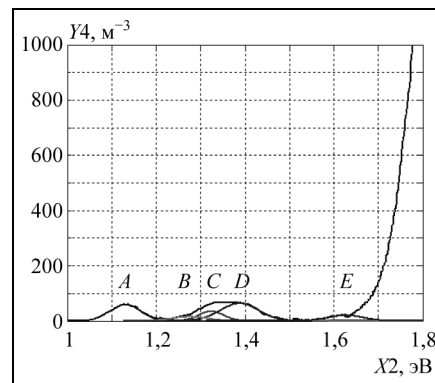
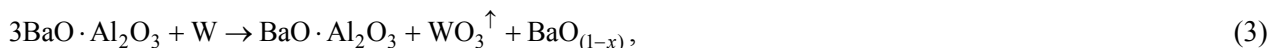


Рис. 3. Спектр поглощения оксида бария после вычитания спектров рэлеевского и инфракрасного поглощения



где значение x определяет отклонение оксида бария от стехиометрии, а испарение оксида вольфрама сдвигает равновесие реакции (3) вправо. При этом точка диаграммы состояния оксидной системы, соответствующая образуемому вторичному алюминату, сдвигается в сторону уменьшения содержания оксида бария. Аналогично можно представить и реакцию взаимодействия вольфрама со скандатом бария

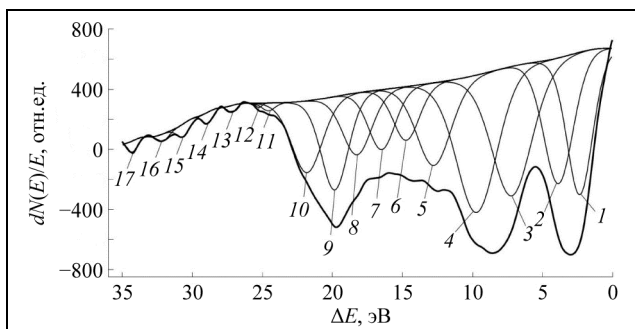
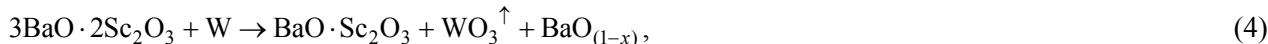


Рис. 4. Спектр характеристических потерь энергии электронов в металлопористом катоде $\text{W} + 2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

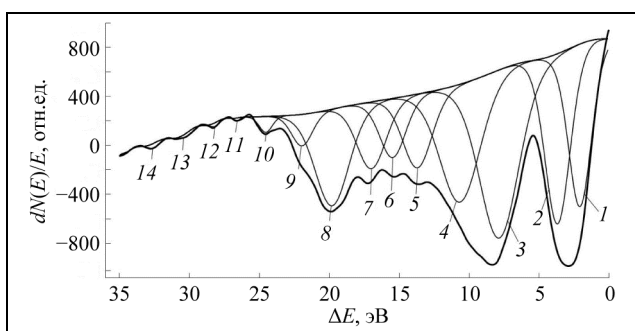


Рис. 5. Спектр характеристических потерь энергии электронов в «скандатном» катоде $\text{W} + 2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$

при этом взаимодействие должно протекать менее интенсивно из-за большей термической стойкости скандата бария в сравнении с алюминатом.

На рис. 4 приведен спектр ХПЭЭ для металлопористого катода на основе оксидной фазы $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при энергии первичных электронов 1005 эВ. Для «скандатного» катода спектр ХПЭЭ приведен на рис. 5. Для повышения чувствительности при выделении характеристических потерь применяется дифференцирование исходного сигнала, так что по оси y приведена первая производная кривой потерь вторичных электронов по энергии $dN(E)/dE$. Пики характеристических потерь выделены путем разложения спектра на гауссовские компоненты, сумма их площадей равна площади полного спектра.

Так как нестехиометричный оксид бария, содержащий кислородные вакансии, является полупроводником донорного типа, а остальные оксидные фазы в катодном материале – диэлектрики, то характеристические потери в катодном материале обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазмонов, энергии которых E_V и E_s , соответственно, определяются известными выражениями [14]:

$$E_V = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_V}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad E_s = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_s}{2 \epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (5), (6)$$

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; N_V – объемная концентрация кислородных вакансий; N_s – 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 $0,25n$ эВ, где n – целое число, причем нижнее экситонное состояние лежит выше верха валентной зоны примерно на 4,0 эВ [15]. Таким образом, полные потери ΔE на возбуждение плазмонных колебаний можно представить в виде

$$\Delta E = n_1 E_V + n_2 E_s, \quad (7)$$

где n_1 и n_2 – целые числа.

В табл. 3 для примера приведена схема расшифровки спектра ХПЭЭ для металлопористого катода. Пик 1, на взгляд авторов, соответствует потерям на возбуждение электронов с уровня кислородных вакансий в зону проводимости с одновременным возбуждением экситона, пик 2 – потерям на возбуждение

электронов из валентной зоны в нижнее экситонное состояние ниже дна зоны проводимости. Остальные пики табл. 2 хорошо описываются пятью рядами в соответствии с соотношением (7) в виде линейных зависимостей.

Таблица 3. Расшифровка спектра ХПЭЭ в металлопористом катоде

№ пика	ΔE , эВ	Ряд				
		1	2	3	4	5
0	0,0	$0E_{пов}$	$0E_{об}$	–	–	–
1	2,0	–	–	–	–	–
2	4,0	–	–	$0E_{пов} + E_g$	–	–
3	7,2	$1E_{пов}$	–	–	–	$E_{пов} + 0E_{об}$
4	9,7	–	$1E_{об}$	–	$0E_{пов} + E_{об}$	–
5	12,8	–	–	$1E_{пов} + E_g$	–	–
6	14,7	$2E_{пов}$	–	–	–	–
7	16,5	–	–	–	$1E_{пов} + E_{об}$	$E_{пов} + 1E_{об}$
8	18,3	–	–	$2E_{пов} + E_g$	–	–
9	19,8	–	$2E_{об}$	–	–	–
10	21,9	$3E_{пов}$	–	–	–	–
11	24,6	–	–	–	$2E_{пов} + E_{об}$	–
12	25,2	–	–	$3E_{пов} + E_g$	–	–
13	27,2	–	–	–	–	$E_{пов} + 2E_{об}$
14	28,9	$4E_{пов}$	–	–	–	–
15	30,7	–	$3E_{об}$	–	–	–
16	32,1	–	–	$4E_{пов} + E_g$	$3E_{пов} + E_{об}$	–
17	34,2	$5E_{пов}$	–	–	–	–

Аналогичная расшифровка спектра была проведена и для «скандатного» катода. Рассчитанные в соответствии с соотношениями (5) и (6) значения электронных концентраций в оксиде бария для металлопористого и «скандатного» катодов представлены в табл. 2.

Обсуждение результатов по модели «скандатного» катода

Расщепление электронного уровня кислородных вакансий определяется двумя факторами:

- 1) неупорядоченным пространственным распределением собственно кислородных вакансий в оксиде бария, что приводит к появлению возмущающей случайной потенциальной энергии взаимодействия между кислородными вакансиями;
- 2) взаимодействием между электронными состояниями примесных атомов алюминия или скандия с электронными состояниями кислородных вакансий.

При наличии упорядочения распределений кислородных вакансий и растворенных атомов это может, с одной стороны, привести к уменьшению возмущающего потенциала, т.е., к уменьшению расщепления уровня кислородных вакансий, с другой стороны, если примесные атомы расположены во второй координационной сфере кислородных вакансий (т.е. на расстояниях порядка нанометров), это также может привести к снижению возмущающего потенциала. По-видимому, это и имеет место в «скандатном» катоде, т.к. ионный радиус скандия составляет 0,6 ионного радиуса бария. Аналогичный эффект снижения расщепления электронных уровней кислородных вакансий наблюдался авторами и для примесей никеля в оксиде бария, т.к. ионный радиус никеля равен 0,54 ионного радиуса бария. Однако расположение во второй координационной сфере примесных ионов с валентностью более двух (степень окисления никеля – переменная от +2 до +3) приводит к возникновению наноразмерных диполей вблизи кислородной вакансии. Если такой комплекс «кислородная вакансия – примесный атом» будет расположен на поверхности оксида бария, это приведет к снижению работы выхода электрона. По-видимому, именно этот эффект и ответственен за снижение работы выхода у «скандатных» катодов в сравнении со стандартными металлопористыми катодами.

Результаты расчета концентрации кислородных вакансий, приведенные в табл. 2, показывают, что после пропитки вольфрамовой матрицы оксидной фазой концентрация кислородных вакансий в «скандатном» катоде в 1,62 раза меньше, чем в металлопористом катоде. Это связано, как уже отмечалось выше, с большей термической устойчивостью скандата бария по сравнению с алюминатом. А это означает, что и на этапе пропитки катодов, и на этапе их активирования, которое также протекает в соответствии с реакциями (3) и (4), 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 примерно 5% – скандатной. Таким образом, алюминатная фаза в соответствии с реакцией (3) обеспечивает формирование кристаллитов оксида бария с высокой концентрацией кислородных вакансий, а скандатная фаза обеспечивает легирование кристаллитов оксида бария атомами скандия, снижающими работу выхода электрона. В этом же ключе становится понятным и смысл напыления на поверхность «скандатного» катода микронного слоя $W + 4\% Sc_2O_3$.

- Методами спектроскопии оптического поглощения и характеристических потерь энергии электронов исследована электронная структура стандартного металлопористого катода и «скандатного» катода и установлены два фактора влияния скандия на улучшения эмиссионных свойств «скандатного» катода по сравнению с металлопористым катодом. Это позволило сформулировать физико-химическую модель работы «скандатного» катода, которая отсутствовала в литературе на протяжении 40 лет после его изобретения.

Суть первого фактора состоит в том, что примесные атомы скандия в кристаллитах оксида бария, являющихся основными центрами термоэмиссии катодов, располагаются во второй координационной сфере по отношению к кислородным вакансиям в оксиде бария и формируют наноразмерные диполи, появление которых на поверхности оксида бария приводит к снижению работы выхода.

Суть второго фактора состоит в том, что именно алюминатная фаза в составе катода обеспечивает формирование кристаллитов оксида бария с высокой концентрацией кислородных вакансий, поэтому наличие превалирующего содержания данной фазы в составе катода является обязательным. Поэтому содержание скандатной фазы в составе катода ограничено сверху 4...5%, что и соответствует известным из литературы составам «скандатных» катодов.

Технологически повышение содержания скандия в области поверхности «скандатного» катода обычно обеспечивается напылением на поверхность «скандатного» катода слоя $W + 4\% Sc_2O_3$ толщиной в несколько микрон, что согласуется с сутью изложенных выше двух факторов влияния скандия на эмиссионные свойства «скандатных» катодов.

Литература

1. *Amelicheva K.A., Belova I.K., Bondarenko G.G., Korzhavyi A.P.* On increasing the lifetime of tungsten-based cathode materials // Russian metallurgy (Metally). 2003. № 4. P. 106–113.
2. *Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В.* О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. № 4(519). С. 187–190.
3. *Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В.* Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии) // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2008. № 4 (497). С. 3–22.
4. *Schoenbeck Laura.* Investigation of reactions between barium compounds and tungsten in a simulated reservoir hollow cathode environment // In Partial Fulfillment Of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. Georgia Institute of Technology. February 2005. 118 p.
5. *Gartner G., Geintter P., Ritz A.* Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD // Appl. Surf. Sci. 1997. № 111. P. 11–17.
6. *Капустин В.И.* Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455–2458.
7. *Капустин В.И.* Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
8. *Ли И.П., Капустин В.И., Светов В.И. и др.* Структура электронных уровней кислородных вакансий в оксиде бария // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. 2015. № 2(525). С. 45–58.
9. *Zalm P.* Thermionic cathodes // Adv. In Electronics and El. Phys. Acad. Press. N.Y.–London. 1968. V. 25. P. 211–272.
10. *Никонов Б.П., Бейнар К.С.* Термоэлектронная эмиссия оксидного катода в потоке бария // Радиотехника и электроника. 1970. Т. 15. № 6. С. 1272–1282.
11. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах / Пер. с англ. М.: Мир. 1974. 472 с.

12. Янг М. Оптика и лазеры, включая волоконную оптику и оптические волноводы / Пер. с англ. М.: Мир. 2005. 541 с.
13. Киреев П.С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа. 1975. 584 с.
14. Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука. 1977. 552 с.
15. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука. 1983. 240 с.

Поступила 25 декабря 2015 г.

Electronic surface and volume structure of oxide cathode materials for MW devices

© Authors, 2016
© Radiotekhnika, 2016

V.I. Kapustin – Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics (MIREA)

I.P Lee – JSC «Pluton» (Moscow)

V.I. Svitov – Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics (MIREA)

A.V. Shumanov – JSC «Pluton» (Moscow)

A.V. Turbina – JSC «Pluton» (Moscow)

A.K. Zakharov – Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics (MIREA)

The production of vacuum microwave devices realized currently by many enterprises, including Open Joint Stock Company «Pluton», uses porous metal cathodes based on tungsten sponge impregnated with barium aluminate-calcium composition $BaO \cdot 2,5 \cdot 0,4 CaO \cdot Al_2O_3$. At the same time, any adequate physical and chemical models of structure formation of such materials at the nanoscale level does not exist yet.

Methods of optical absorption spectroscopy and characteristic electron energy losses spectroscopy is applied for the structure of the electronic levels of the oxygen vacancy and electron concentration in the oxide of barium investigation, which is the main emission-active component of porous metal and «scandate» cathodes for microwave devices.

The decoding of the EEL spectra for porous metal and «scandate» cathodes is carried out. The values of electron concentrations in barium oxide for porous metal and «scandate» cathodes are calculated. The results of the calculation show that for impregnated tungsten matrix oxide phase oxygen vacancies concentration in «scandate» cathode is 1.62 times less than in porous metal cathode. This is due to higher thermal stability of barium scandate in comparison with the aluminate.

Electronic structure of standard porous metal and «scandate» cathode investigated shows two factors of influence of scandium on the improvement of emission properties «scandate» cathode compared to porous metal cathode. This may allow to formulate a physical and chemical model of «scandate» cathode functioning, which is still absent for 40 years after its invention.

References

1. Amelicheva K.A., Belova I.K., Bondarenko G.G., Korzhavyi A.P. On increasing the lifetime of tungsten-based cathode materials // Russian metallurgy (Metally). 2003. № 4. P. 106–113.
2. Dyubua B.Ch., Polivnikova O.V. O nekotoryx osobennostyax i problemax sovremennyx effektivnyx katodov // E'lektronnaya texnika. Ser. 1. SVCh-texnika. 2013. № 4(519). S. 187–190.
3. Dyubua B.Ch., Kultashev O.K., Polivnikova O.V. E'missionnaya e'lektronika, nanotexnologiya, sinergetika (k istorii idej v katodnoj texnologii) // E'lektronnaya texnika. Ser. 1. SVCh-texnika. 2008. № 4 (497). S. 3–22.
4. Schoenbeck Laura. Investigation of reactions between barium compounds and tungsten in a simulated reservoir hollow cathode environment // In Partial Fulfillment Of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. Georgia Institute of Technology. February 2005. 118 r.
5. Gartner G., Geintter P., Ritz A. Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD // Appl. Surf. Sci. 1997. № 111. P. 11–17.
6. Kapustin V.I. Raschet temperaturnoj zavisimosti raboty' vy'xoda okisi bariya // Izvestiya AN SSSR. Ser. Fizicheskaya. 1991. T. 55. № 12. S. 2455–2458.
7. Kapustin V.I. Fiziko-ximicheskie osnovy' sozdaniya mnogokomponentnyx oksidsoderzhashix katodnyx materialov // Perspektivny'e materialy'. 2000. № 2. S. 5–17.
8. Li I.P., Kapustin V.I., Svitov V.I. i dr. Struktura e'lektronnyx urovnej kislородnyx vakansij v okside bariya // E'lektronnaya texnika. Ser. 1: SVCh-texnika. 2015. № 2(525). S. 45–58.
9. Zalm P. Thermionic cathodes // Adv. In Electronics and El. Phys. Acad. Press. N.Y.–London. 1968. V. 25. P. 211–272.
10. Nikonov B.P., Bejnar K.S. Termoe'lektronnaya e'missiya oksidnogo katoda v potoke bariya // Radiotexnika i e'lektronika. 1970. T. 15. № 6. S. 1272–1282.
11. Mott N., De'vis E'. E'lektronny'e processy' v nekrystallichesix veshhestvax / Per. s angl. M.: Mir. 1974. 472 s.
12. Yang M. Optika i lazery', vkluychaya volokonnyu optiku i opticheskie volnovody' / Per. s angl. M.: Mir. 2005. 541 s.
13. Kireev P.S. Fizika poluprovodnikov. M.: Vy'sshaya shkola. 1975. 584 s.
14. Shul'man A.R., Fridrixov S.A. Vtorichno-e'missionny'e metody' issledovaniya tverdogo tela. M.: Nauka. 1977. 552 s.
15. Lazarev V.B., Sobolev V.V., Shaplygin I.S. Ximicheskie i fizicheskie svojstva prostyx oksidov metallov. M.: Nauka. 1983. 240 s.