

# Физический механизм работы скандатных катодов

*В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов*  
Москва, ОАО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11,  
E-mail: *ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru*

Методами электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) и оптической спектроскопии исследована электронная структура кристаллитов оксида бария, который определяет эмиссионные свойства как металлопористых, так и скандатных катодов. Результаты исследований позволили сформулировать представления о физическом и физико-химическом механизме влияния скандия на снижение работы выхода скандатных катодов по сравнению с катодами других типов.

## Введение

В настоящее время при производстве электровакуумных приборов СВЧ диапазона длин волн предприятиях электронной промышленности, в том числе в ОАО «Плутон», применяют металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария – кальция. Плотность тока термоэмиссии такого катода составляет 10–15 А/см<sup>2</sup> [1]. В литературе имеются публикации о свойствах скандатных катодов [2], содержащих скандий в виде оксида или интерметаллида скандия, и которые обеспечивают получение на серийных катодах плотность тока до 100 А/см<sup>2</sup>, а в «рекордных» случаях – до 400 А/см<sup>2</sup>. Однако в литературе отсутствуют экспериментально и теоретически обоснованные представления о физическом механизме работы скандатных катодов. Данная работа и посвящена решению данной проблемы.

## Физикохимия металлопористых и скандатных катодов

Эмиссионные свойства и металлопористых, и скандатных катодов определяются эмиссионными свойствами кристаллитов оксида бария и определяются типом и концентрацией точечных дефектов в оксиде бария. 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 [3]. 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 [4].

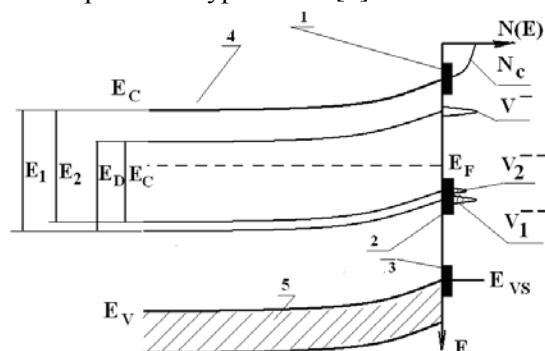
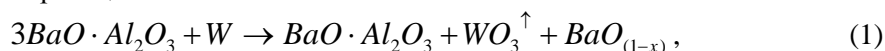
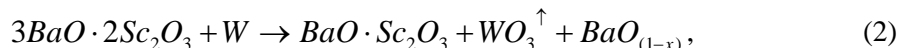


Рис. 1. Энергетическая схема оксида бария

В металлопористых катодах образование кристаллитов оксида бария на этапе изготовления и активирования катода может происходить в результате взаимодействия алюминатов с вольфрамом по реакции



где  $x$  – отклонение оксида бария от стехиометрии. В скандатных катодах протекает дополнительная реакция



с выделением кристаллитов оксида бария, но с другой концентрацией кислородных вакансий. Кроме того, скандий может оказывать влияние на эмиссионные свойства кристаллитов оксида бария путем внедрения атомов скандия в кристаллическую решетку оксида бария 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.

### Электронные состояния бария в катодных материалах

При исследовании электронной структуры модельных и реальных катодных материалов нами был использован электронный спектрометр высокого разрешения Theta Probe фирмы Thermo Scientific. Спектрометр позволяет проводить исследования материалов методами Оже – спектрометрии, электронной спектрометрии для химического анализа (ЭСХА), спектрометрии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ). В таблице 1 приведена расшифровка электронных состояний бария в реальных катодных материалах.

Таблица 1

Структура электронных 3d5 уровней бария в металлопористом и скандатных катодах

Барий в соединении	Параметр	W+ (2,5BaO·0,4CaO· Al <sub>2</sub> O <sub>3</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>	E, eV	782,64	-	-	-
	ΔE, eV	1,23	-	-	-
	I, counts/c	370	-	-	-
BaO <sub>(1-x)</sub>	E, eV	-	782,22	-	-
	ΔE, eV	-	1,68	-	-
	I, counts/c	-	700	-	-
Барий в алюминате бария	E, eV	-	-	-	781,30
	ΔE, eV	-	-	-	1,89
	I, counts/c	-	-	-	968
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Sc <sub>y</sub>	E, eV	781,71	-	-	-
	ΔE, eV	0,93	-	-	-
	I, counts/c	480	-	-	-
Барий в скандате бария	E, eV	780,34	780,43	780,46	-
	ΔE, eV	1,65	1,75	1,89	-
	I, counts/c	4080	4830	7290	-
Барий в алюминате бария-кальция	E, eV	-	-	-	780,21
	ΔE, eV	-	-	-	1,55
	I, counts/c	-	-	-	4400

Полученные результаты экспериментально подтверждают наличие растворимости атомов кальция, алюминия, скандия и вольфрама в кристаллитах оксида бария.

### Электронные состояния кислородных вакансий

Электронная структура уровней кислородных вакансий в катодных материалах исследовалась путем регистрации оптического поглощения образцов материалов в диапазоне длин волн 600–1100 нм с использованием оптического спектрометра T-70+ (UV/VIS) фирмы PG Instruments Ltd. На рис. 2 в качестве примера приведен спектр поглощения образца оксида бария, очищенный от шумов, из которого вычтены спектры рэлеевского и инфракрасного поглощения. 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 вакансии  $e^*$ , а расстояние Δ между

максимумами пиков *C* и *D* — значение эффективной массы электронов на двухзарядной кислородной вакансии.

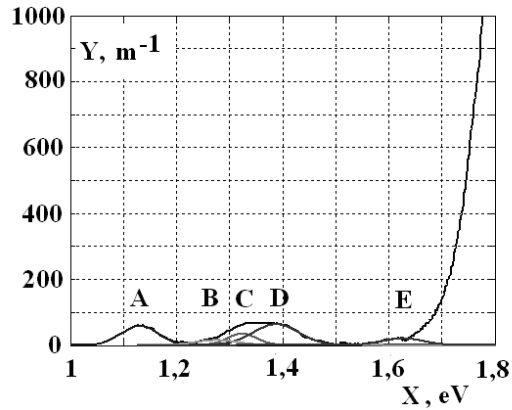


Рис. 2. Спектр оптического поглощения оксида бария

Относительная эффективная масса электронов  $m^*/m$  может быть представлена в виде

$$\frac{m^*}{m} \approx \frac{mU_g}{\pi^2 \hbar^2 g^2}, \quad (3)$$

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

$$e^* = 1 + \frac{S_C}{S_D}, \quad (4)$$

где  $S_C$  и  $S_D$  — площади пиков *C* и *D* соответственно на рис. 2.

Установлено, что растворенные в оксиде бария такие 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 основным фактором является ионный радиус элемента.

### Структура валентной зоны

На рис. 3 приведена структура края валентной зоны модельного катодного материала «карбонат бария – оксид скандия», отожженного в вакууме при 1200 °С. Область 1 на рис. 3 соответствует собственно валентной зоне оксида бария, область 2 – поверхностным состояниям, сформировавшимся в результате легирования оксида бария скандием. Отметим, что в остальных модельных материалах, в которых оксид бария легирован примесью кальция, алюминия или вольфрама, область 2 отсутствует, а область 1 сдвинута вправо в сторону уровня Ферми  $E_F$ , которому соответствует нулевое значение энергии связи. Обработку спектров края валентной зоны проводили с учетом того обстоятельства, что вблизи края валентной зоны плотность электронных состояний  $N_V(E)$  описывается приближенным соотношением

$$N_V(E) \approx \sqrt{|E_{VS} - E|}. \quad (5)$$

В этом случае зависимость рис. 3 в координатах  $X \div (Y)^2$ , где  $X$  — энергия связи,  $Y$  — интенсивность сигнала, позволяет определить параметр  $N_{VS}$  путем экстраполяции правой ветви области 1 рис. 3 к нулевому значению  $(Y)^2$ . Установлено, что только легирование оксида бария скандием формирует на поверхности оксида примесные поверхностные состояния, сдвигающие валентную зону оксида вниз по шкале энергии, то есть уменьшающие искривление энергетических зон оксида у его поверхности вверх и, соответственно, работу выхода.

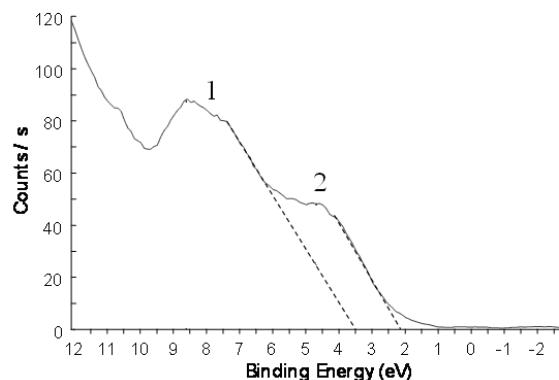


Рис. 3. Структура края валентной зоны материала «оксид бария-оксид скандия»

### Концентрация кислородных вакансий

Характеристические потери электронов в катодном материале будут обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазмонов в оксиде бария, энергии которых соответственно  $\Delta E_{vol.}$  и  $\Delta E_{surf.}$  определяются выражениями

$$\Delta E_{vol.} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{vol.}}{\varepsilon \varepsilon_0 m^*}}, \quad (6)$$

$$\Delta E_{surf.} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{surf.}}{2 \varepsilon \varepsilon_0 m^*}}, \quad (7)$$

где  $e^*$  — эффективный заряд кислородной вакансии,  $m^*$  — эффективная масса электронов кислородных вакансий,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon = 3,6$  — 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. Рассчитанные в соответствии с соотношениями (6) и (7) параметры электронной структуры оксида бария для металлопористого и скандатного катода представлены в таблице 3.

Таблица 3

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 $m^*/m$	$6,43 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
Энергия объемного плазмона, $\Delta E_{vol.}$ , eV	9,90	10,77
Энергия поверхностного плазмона, $\Delta E_{surf.}$ , eV	7,07	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

## **Заключение**

1. Экспериментально установлено 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 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.

2. При образовании в кристаллической решетке оксида бария кислородной вакансии, 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%. 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.

3. Результаты расчета концентрации кислородных вакансий показывают, что после пропитки вольфрамовой матрицы оксидной фазой концентрация кислородных вакансий в скандатном катоде в 1,62 раза меньше, чем в металлопористом катоде. А это означает, что и на этапе пропитки катодов, и на этапе их активирования концентрация кислородных вакансий, а значит и эмиссионная способность «полностью скандатного» катода, будут ниже, чем у металлопористого катода. Поэтому катодный материал должен содержать алюминатную фазу, обеспечивающую формирование кристаллитов оксида бария с высокой концентрацией кислородных вакансий, и скандатную фазу обеспечивающую легирование кристаллитов оксида бария атомами скандия, снижающими искривление энергетических зон вверх и, соответственно, работу выхода кристаллитов оксида бария.

## **Литература**

1. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды. К истории их создания на ФГУП «НПП «Исток» // Электронная техника. Сер.1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1(509). С. 5-25.
2. 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.
3. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon Press. Oxford. 1971.
4. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидосодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.