

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ «СКАНДАТНЫХ» КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Авторы, 2014

© ЗАО «Издательство «Радиотехника», 2014

И.П. Ли – к.т.н., начальник отдела разработки катодов, ОАО «Плутон» (Москва)
E-mail: ork@pluton.msk.ru

В.И. Капустин – д.ф.-м.н., профессор, кафедра физики конденсированного состояния, МГТУ МИРЭА (Москва)
E-mail: Kapustin@mirea.ru

Н.Е. Леденцова – инженер-технолог, ОАО «Плутон» (Москва), аспирант, кафедра МТМИТ, МИЭМ НИУ ВШЭ (Москва)
E-mail: nekharitonova@mail.ru

А.Д. Силаев – начальник измерительной лаборатории, ОАО «Плутон» (Москва), аспирант, МАТИ-РГТУ им. К.Э.Циолковского (Москва)
E-mail: silaev_ad@mail.ru

В.С. Поляков – начальник лаборатории разработки катодов, ОАО «Плутон» (Москва), аспирант, МАТИ-РГТУ им. К.Э.Циолковского (Москва)
E-mail: p_vs@list.ru

В.С. Петров – к.т.н., доцент, инженер-технолог, ОАО «Плутон» (Москва)

Ю.Ю. Лебединский – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник, МФТИ (ГУ) (г. Долгопрудный, М.о.)
E-mail: YULebedinskij@mephi.ru

А.В. Заблоцкий – инженер-исследователь, МФТИ (ГУ) (г. Долгопрудный, М.о.)
E-mail: zalex@gmail.com

Проведен анализ физических и физико-химических факторов влияния оксида скандия в составе катодного материала типа W–BaO–CaO–Al₂O₃ на его термоэмиссионные свойства.

Ключевые слова: скандатный катод, оксид бария, оксид кальция, оксид алюминия, оксид скандия, диаграммы состояния, эмиссионные свойства.

The analysis of the physics and physicochemical scandium oxide influence on the thermoelectron emission properties of the W–BaO–CaO–Al₂O₃ cathode materials was carry out.

Keywords: «scandat» cathode, barium oxide, calcium oxide, aluminum oxide, scandium oxide, state diagrams, the emission properties.

Введение

В настоящее время при производстве электровакуумных приборов СВЧ-диапазона длин волн на многих предприятиях электронной промышленности, в том числе в ОАО «Плутон», применяются импрегнированные катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария–кальция состава 2,5BaO*0,4CaO*Al₂O₃. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050–1100°C в непрерывном режиме составляет 10–15 А/см².

В литературе имеется множество публикаций о свойствах так называемых скандатных катодов [1–12], которые при той же температуре обеспечивают получение на серийных катодах плотность тока до 100 А/см², а в «рекордных» случаях – плотность тока в непрерывном режиме до 150 А/см². Обычно скандатный катод имеет следующий состав:

губка – вольфрам, содержащий 4% Sc₂O₃;

алюминат – 3BaO*0,5CaO*Al₂O₃;

покрытие – напыление ионно-плазменным методом слоя W + 4%Sc₂O₃.

Основные общие характеристики и отличия стандартного импрегнированного катода и типичного скандатного катода следующие:

соотношение оксидов бария и кальция в обоих катодах BaO : CaO ≈ 6 : 1, т.е. примерно одинаково;

соотношение оксидов бария + кальция к оксиду алюминия (BaO + CaO) : Al₂O₃ в стандартном импрегнированном катоде составляет 2,9 : 1, а в скандатном катоде составляет 3,5 : 1, т.е. несколько больше;

за счет добавления оксида скандия в вольфрамовую губку и напыления оксида скандия (совместно с вольфрамом) на поверхность скандатного катода имеет место обогащение скандием приповерхностных областей частиц алюминатов в скандатном катоде;

стандартные импрегнированные катоды для повышения термоэлектронной эмиссии часто покрывают пленкой осмия, в то время как в случае со скандатным катодом такая пленка ухудшает эмиссионные свойства катода;

по некоторым литературным данным катод на основе вольфрамовой губки и с эмиссионным веществом $3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\%\text{Sc}_2\text{O}_3$, но без пленки «вольфрам – оксид скандия», обеспечивает плотность тока до 30 A/cm^2 .

В соответствии с известными литературными данными ионы кальция, алюминия, скандия, вольфрама (Ca, Al, Sc, W) в оксиде бария (BaO) в макроскопическом смысле не растворяются. Пределы растворимости (а она всегда есть!) указанных элементов в оксиде бария в литературе отсутствуют. Поэтому эмиссионные свойства скандатного катодного материала будут определяться эмиссионными свойствами оксида бария, которые «скорректированы»:

микроколичествами легирующих элементов – Ca, Al, Sc, W – в объеме и в приповерхностной области зерен оксида бария;

отклонением от стехиометрии оксида бария «по кислороду», которое будет определяться процессами переноса кислорода (прежде всего по порам) между оксидом бария и другими оксидными фазами, а также бария между оксидом бария и другими оксидными фазами, содержащими барий.

При анализе эффекта влияния оксида скандия по сравнению с оксидом алюминия на эмиссионные свойства импрегнированного катода следует учитывать следующие обстоятельства:

и алюминий, и скандий – элементы III группы Периодической системы с единственным значением валентности +3;

значения энергии Гиббса образования оксидов алюминия и скандия различаются примерно на 12% и в 3–3,5 раза превышают энергию Гиббса образования оксида бария;

скандий по сравнению с алюминием имеет более высокий потенциал ионизации (примерно на 10%), а ион скандия по сравнению с ионом алюминия имеет в два раза больший ионный радиус;

механизм активирования стандартного импрегнированного катода пленкой осмия – «унос» кислорода из оксида летучим (при температуре выше 450°C) соединением OsO_4 , что сопровождается увеличением кислородных вакансий в оксиде бария. «Несовместимость» осмирования катода с добавками оксида скандия свидетельствует о другом механизме влияния скандия на свойства импрегнированного катода.

Основной характеристикой катодного материала является величина плотности тока термоэлектронной эмиссии при фиксированной рабочей температуре катода. На рис. 1 приведена динамика изменения данного параметра в процессе разработки новых катодных материалов [1]. Однако, несмотря на рекордные значения плотности тока термоэмиссии, которую могут обеспечить скандатные катоды, в литературе отсутствует физико-химическое понимание механизма работы таких катодных материалов.

В данной работе проведен детальный анализ физических и физико-химических факторов влияния оксида скандия в составе катодного материала типа $\text{W-BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ на его термоэмиссионные свойства. Рассмотрены также перспективные методы исследования таких катодных материалов, способные обеспечить выявление механизма влияния скандия на свойства катодов и, в конечном счете, способствовать дальнейшему совершенствованию катодов для электроракуумных СВЧ-приборов.

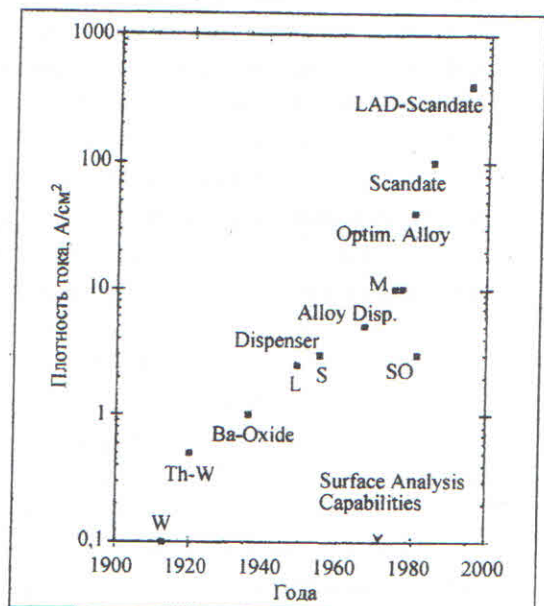


Рис. 1. Динамика изменения плотности тока термоэмиссии различных катодных материалов

1. Влияние нестехиометрии на эмиссионные свойства оксида бария

Оксид бария является ионным кристаллом с шириной запрещенной зоны 5,0 эВ и электронным сродством 1,2 эВ. Плотность собственных поверхностных состояний стехиометричных ионных кристаллов мала, поэтому искривление электронных зон у таких кристаллов также мало [13]. В связи с этим работа выхода стехиометричного оксида бария составляет примерно 3,5–3,7 эВ.

Работа выхода оксида бария в реальных катодных материалах составляет 1,5–1,8 эВ, она сильно зависит от «предыстории» катодного материала, т.е. определяется отклонением оксида бария от стехиометрии. Такими отклонениями могут быть:

- анионные вакансии (кислородные вакансии) в объеме и на поверхности оксида бария;
- катионные вакансии (вакансии ионов бария) в объеме и на поверхности оксида бария;
- дефекты замещения ионов бария ионами других элементов в объеме и на поверхности оксида бария.

Отметим, что в случае, если ион бария (двухвалентный) замещается трехвалентным элементом (алюминием, скандием), то такой дефект, в силу общей электронейтральности кристалла, сопровождается образованием катионной вакансии (вакансии двухвалентного иона бария).

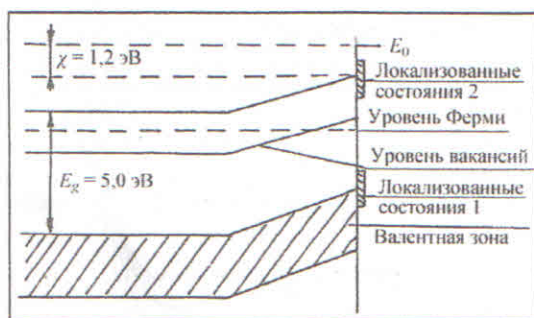


Рис. 2. Схема влияния кислородных вакансий и локализованных поверхностных состояний на электронную структуру ионного кристалла

На рис. 2 приведена схема влияния кислородных вакансий на электронную структуру ионного кристалла. Важным обстоятельством является то, что для ионных кристаллов примесь или дефект донорного типа (кислородная вакансия) создает акцепторные поверхностные состояния, в то время как дефект акцепторного типа (вакансия ионов бария) создает донорные поверхностные состояния [13]. При наличии в кристалле оксида бария только кислородных вакансий на его поверхности форсируются локализованные состояния 1 акцепторного типа, а при наличии и вакансий ионов бария на поверхности формируются и локализованные состояния 2 донорного типа. В табл. 1 приведена общая схема влияния основных типов дефектов на электронную структуру и работу выхода оксида бария.

Таблица 1. Характер влияния дефектов на электронную структуру оксида бария

Тип дефекта	Объем			Поверхность		
	Тип дефекта	Уровень Ферми	Работа выхода	Тип дефекта	Искривление зон у поверхности	Работа выхода
Кислородная вакансия (катионная)	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
Дефект замещения иона бария ионом алюминия или скандия (при наличии более высокой концентрации кислородных вакансий)	Акцепторный. Частично компенсируют донорные центры	«Понижается» незначительно	Повышается незначительно	Донорный – как за счет вакансий ионов бария, так и за счет поверхностных трехвалентных ионов алюминия или скандия	Искривление зоны вверх снижается	Снижается за счет уменьшения искривления зоны вверх

Величина работы выхода ϕ оксида с широкой запрещенной зоной, в частности, оксида бария, равна

$$\phi = \Psi + \chi + V_s \quad (1)$$

Здесь χ – величина электронного сродства оксида, V_s – величина искривления энергетических зон у поверхности кристалла; Ψ – «внутренняя» работа выхода:

$$\Psi = \frac{\Delta E_g}{2} + kT \ln \left[\frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{N_D h^3} \right]^{1/2} \quad (2)$$

где ΔE_g – «глубина» донорного уровня кислородной вакансии относительно дна зоны проводимости; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; m^* – эффективная масса электрона; N_D – объемная концентрация кислородных вакансий.

При этом в случае не очень высокой температуры материала величина поверхностной концентрации кислородных вакансий N_S определяется соотношением [14–16]

$$N_S = N_{SO} \left[\exp\left(-\frac{E_4 - E_1}{kT}\right) + \frac{aN_D}{N_{SO}} \left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \right], \quad (3)$$

где a – параметр кристаллической решетки оксида; N_{SO} – поверхностная плотность атомов в решетке; E_1, E_2, E_4 – параметры, характеризующие энергии активации перехода ионов кислорода между различными состояниями вблизи поверхности оксида.

Из соотношения (3) вытекает, что поверхностная концентрация кислородных вакансий пропорциональна объемной концентрации, но коэффициент пропорциональности зависит от температуры катода. Величина потенциального барьера может быть найдена из уравнения [14–15]

$$2\epsilon\epsilon_0 kT \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} e^{\frac{\Delta E_g}{2kT}} \left(e^{\frac{V_S}{kT}} + e^{\frac{V_D}{kT}} - 2 \right) = \frac{e^* N_S}{1 + \sqrt{\frac{2N_C}{N_D} e^{\frac{\Delta E_g - 2\Delta E_2 - 2V_S}{kT}}}} + e^{**} N_{SO} \sqrt{\frac{N_D}{2N_C}} e^{\frac{\Delta E_g - 2\Delta E_1 + 2V_S}{2kT}}, \quad (4)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость оксида; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; N_C – эффективное число состояний в зоне проводимости оксида; e^{**} – эффективный заряд собственных поверхностных состояний оксида; e^* – эффективный заряд кислородных вакансий в объеме оксида; ΔE_1 – энергетическое расстояние от дна зоны проводимости до электронного уровня собственных поверхностных состояний; ΔE_2 – расстояние между уровнями электрона кислородной вакансии в объеме и на поверхности оксида.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости величины искривления зон у поверхности оксида бария от концентрации кислородных вакансий в объеме оксида при различных значениях температуры оксида, а на рис. 4 – расчетная зависимость величины работы выхода оксида бария от величины концентрации кислородных вакансий [14–16].

При каждом значении температуры зависимости работы выхода от концентрации кислородных вакансий имеет минимум. В области этого минимума зависимость величины искривления энергетических зон имеет локальный минимум. Принципиально важно, что минимум величины искривления зон по шкале концентрации кислородных вакансий лежит заметно левее минимума величины работы выхода (шкала абсцисс рис. 3 и 4 – логарифмическая). При этом величина искривления зон в соответствии с уравнением (4) определяется как плотностью заряда, локализованного на поверхности оксида, так и электронной концентрацией вблизи поверхности оксида. Поэтому принципиально возможно снижение величины искривления энергетических зон у поверхности оксида и, соответственно, снижения величины работы выхода оксида путем частичной компенсации акцепторных поверхностных состояний (состояний поверхност-

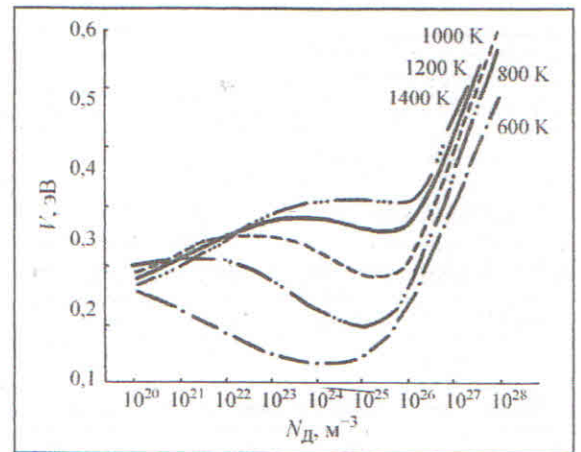


Рис. 3. Графики зависимостей величины потенциального барьера на поверхности ВаО от концентрации кислородных вакансий в его объеме при различных значениях температуры

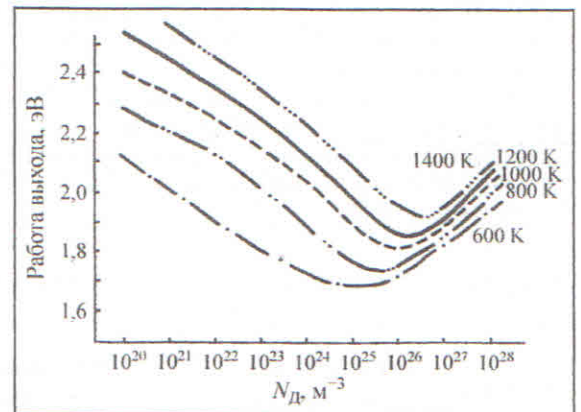


Рис. 4. Графики зависимостей работы выхода оксида бария от концентрации кислородных вакансий в его объеме при различных значениях температуры

ных кислородных вакансий) донорными поверхностными состояниями (состояний поверхностных вакансий ионов бария и состояний поверхностных трехвалентных примесных ионов). При этом примесные трехвалентные ионы увеличивают приповерхностную электронную концентрацию, также снижая искривления энергетических зон вверх.

2. Двойные диаграммы состояния компонентов катодов

Физико-химические параметры компонентов катодов. В соответствии с известной моделью Маделунга [13, 17], параметры электронной структуры ионных кристаллов – ширина запрещенной зоны, положение уровней примесей, положение уровней собственных и примесных поверхностных состояний, а также параметры сегрегации примесей на поверхности ионных кристаллов определяются следующими параметрами:

- основной валентности катиона ионного кристалла, в том числе оксида;
- величиной ионного радиуса;
- величиной потенциала ионизации катиона ионного кристалла.

Перечисленные выше параметры для элементов, «участвующих» в составе импрегнированных и скандатных катодов [18–19], приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры элементов из состава катодов

Параметр	Ba	Ca	Sr	Al	Sc	W
Потенциал ионизации, эВ	9,296	9,778	9,107	9,574	10,50	12,8
Ионный радиус, Å	1,38	1,04	1,20	0,57	0,83	0,65
Отношение ионного радиуса к радиусу иона кислорода	1,02	0,76	0,88	0,42	0,61	0,48

Процессы образования сложных оксидных фаз в катодных материалах, а также процессы переноса кислорода и бария между оксидными фазами определяются характером сложных оксидных фаз, образующихся между оксидными компонентами катодных материалов. Типы сложных оксидных фаз приведены на известных из литературы двойных диаграммах состояния.

Диаграмма системы BaO–CaO. В литературе отсутствует экспериментальная диаграмма системы BaO–CaO. На рис. 5 приведена расчетная диаграмма данной системы, взятая из работ [20–21]. По данным

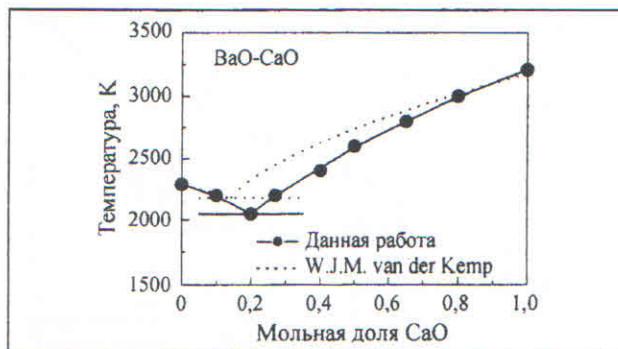


Рис. 5. Расчетная диаграмма системы BaO–CaO по работе [20]

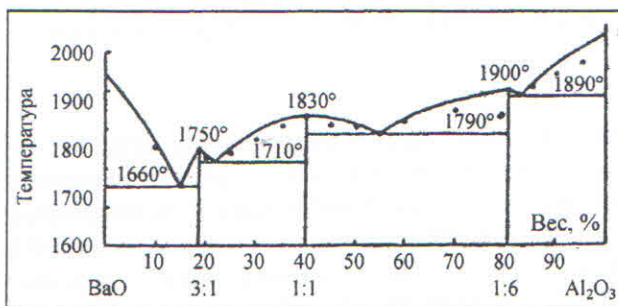


Рис. 6. Диаграмма состояния BaO – Al₂O₃ по работе [22]

работы [20] точка эвтектики соответствует 20 моль % CaO при температуре 2050 К. По данным работы [21] точка эвтектики на двойной диаграмме состояния расположена при 14 моль % CaO при 2180 К. Отметим, что данные о взаимной растворимости оксидов бария и кальция в данной работе отсутствуют, хотя растворимость кальция в оксиде бария важна с точки зрения влияния на эмиссионные свойства оксида бария.

Диаграмма системы BaO–Al₂O₃. На рис. 6 приведена диаграмма системы BaO–Al₂O₃, взятая из работы [22], которая заимствована из более ранней работы [23]. Были обнаружены три фазы в системе BaO : Al₂O₃ = 3 : 1; 1 : 1 и 1 : 6. Однако предел растворимости алюминия в оксиде бария установлен не был. В более поздней работе [24] в области от BaO до 3BaO*Al₂O₃ было установлено наличие дополнительных фаз. Методом рентгенофазового анализа были идентифицированы пять новых фаз: Ba₄Al₂O₇, стабильной выше 940°C; Ba₅Al₂O₈, стабильной при 940°C; Ba₇Al₂O₁₀, стабильной при 1050°C; Ba₈Al₂O₁₁, стабильной выше 1050°C; и Ba₁₀Al₂O₁₃, стабильной при 1130°C.

Диаграмма системы BaO-Sc₂O₃. На рис. 7 приведена диаграмма состояния системы BaO-Sc₂O₃ по работе [25]. Однако предел растворимости скандия в оксиде бария установлен не был.

Диаграмма системы BaO-WO₃. Диаграмма состояния данной системы по работе [26] приведена на рис. 8. Предел растворимости вольфрама в оксиде бария не установлен.

3. Физикохимия влияния компонентов на эмиссионные свойства скандатных катодов

Функционирование оксида бария в катодной системе. Таким образом, основную роль для достижения «эмиссионных» значений работы выхода оксида бария, включая катодные материалы на основе оксида бария, играют кислородные вакансии в оксиде. Их требуемое значение достигается механизмом «уноса» кислорода из оксида летучими оксидами вольфрама или осмия. При этом вакансии ионов бария, которые могли бы несколько понизить работу выхода, не образуются.

Роль оксида кальция в катодной системе. В нем также в результате взаимодействия с вольфрамом или осмием образуются кислородные вакансии. Однако энергия Гиббса образования оксида кальция больше, чем энергия Гиббса образования оксида бария. Поэтому в процессе работы катода оксид кальция «отбирает» на себя кислород из оксида бария, поддерживая в оксиде бария требуемую концентрацию кислородных вакансий.

Роль оксида алюминия в катодной системе. Растворимость ионов алюминия в оксиде бария мала (но не равна нулю!). Причем растворимость алюминия ограничивается как валентным фактором (алюминий - +3, барий - +2), так и размерным фактором (радиус иона алюминия примерно в 3 раза меньше радиуса иона бария). Поэтому концентрация ионов алюминия, видимо, будет ниже «рабочей» концентрации кислородных вакансий. В этом случае будет реализован случай 3 из табл. 1. На положение уровня Ферми в объеме оксида бария ионы алюминия почти не повлияют, но несколько снизят искривление зон у поверхности вверх, тем самым понижая работу выхода.

Роль оксида скандия в катодной системе. По принципу действия она аналогична роли оксида алюминия. Однако, из-за некоторого различия потенциалов ионизации атомов алюминия и скандия в рамках модели Маделунга, скандий несколько иначе повлияет (но также незначительно) на положение уровня Ферми в объеме оксида бария. Так как валентные факторы для алюминия и скандия одинаковы, но ионный радиус скандия только в 1,5 раза меньше ионного радиуса бария, можно ожидать, что растворимость ионов скандия в оксиде бария будет выше, чем растворимость ионов алюминия. Соответственно, более существенным будет снижение искривления зон вверх, т.е. более существенным будет и снижение работы выхода.

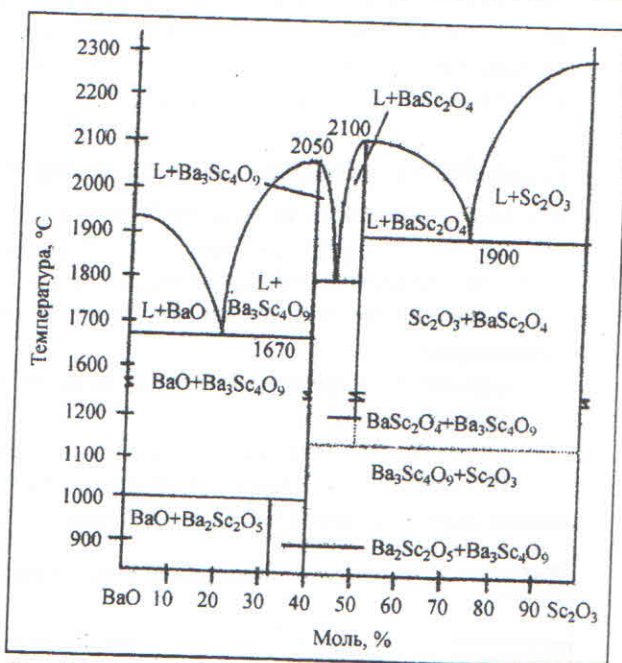


Рис. 7. Диаграмма системы BaO - Sc₂O₃ по работе [25]

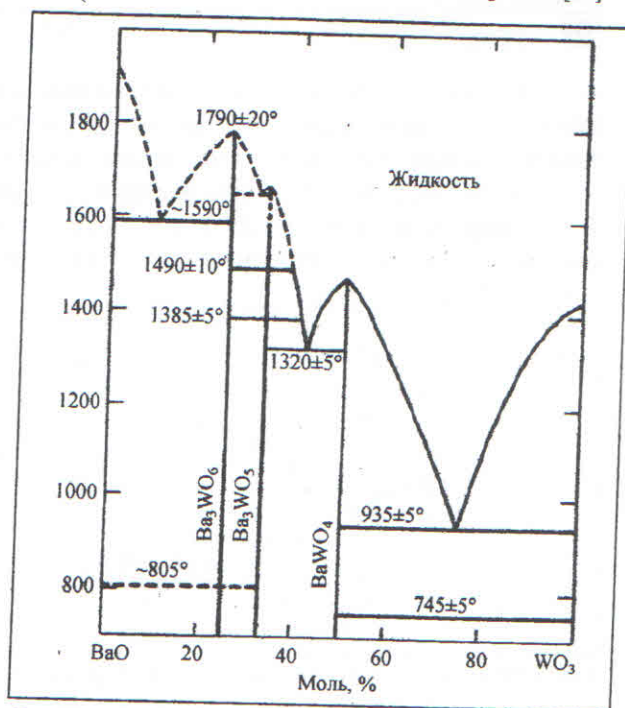


Рис. 8. Диаграмма системы BaO - WO₃ по работе [26]

Совместная роль оксидов алюминия и скандия. Необходимо ли совместное использование оксидов алюминия и скандия – вопрос открытый. В литературе они используются совместно, хотя механизм их действия качественно одинаков, при этом возможен эффект взаимного влияния на их растворимость в объеме и в верхних слоях оксида бария. Вполне вероятно, что можно ограничиться только оксидом скандия, однако ответ на этот вопрос можно получить только экспериментально. Тем не менее «положительный эффект» от пленки оксида скандия подтверждает приоритетную роль скандия именно в приповерхностной области оксида бария.

Роль алюминатов, скандатов и вольфраматов бария. В процессе работы катода такие соединения могут выступать «поставщиками» бария в оксид бария, поддерживая требуемый уровень кислородных вакансий в оксиде бария. При этом более эффективным «поставщиком» бария будет то соединение, у которого на диаграмме состояния имеется справа «более близкое» следующее соединение, имеющее при этом более низкую температуру плавления (которая в первом приближении коррелирует с величиной температуры разложения). Сравнение рис. 6 и 7 показывает, что более эффективными «поставщиками» бария будут выступать алюминаты бария по сравнению со скандатами бария. По этой причине, по мнению авторов, в литературе по параметрам эмиссионных свойств предпочтение отдается материалам, содержащим значительное количество оксида алюминия и сравнительно небольшое количество оксида скандия, а не материалам на основе оксида бария с оксидом скандия, но без оксида алюминия.

4. Перспективные методы исследования скандатных катодов

Оптические методы исследования. Легирование оксида бария другими элементами (кальций, алюминий, скандий, вольфрам), а также формирование в нем кислородных вакансий может привести к образованию в запрещенной зоне новых электронных уровней, приводящих к изменению положения уровня Ферми в объеме. Исследование этих электронных уровней наиболее целесообразно проводить методом спектроскопии оптического поглощения в диапазоне 190...1200 нм. На рис. 9 приведены спектры поглощения оксида бария [18] при температурах 81 К (1), 240 К (2) и 640 К (3).

Образцы в виде пленок были получены напылением на подложки из плавленого кварца при температуре подложки во время напыления 640 К. При температуре 81 К наблюдались полосы поглощения при 4,06 эВ, 4,30 эВ, 3,95 эВ и 3,88 эВ (последние две полосы на рисунке не показаны). В литературе указанные полосы связываются с возбуждением экситонов, однако данная интерпретация не подтверждается сильной температурной зависимостью интенсивностей пиков.

Исследование спектров поглощения чистого оксида бария, а также оксида бария, легированного алюминием, скандием, вольфрамом, может дать информацию о структуре электронных уровней в запрещенной зоне оксида бария, которые формируются указанными примесными элементами.

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования. При внедрении в оксид бария ионов алюминия или скандия может произойти изменение параметра кристаллической структуры (для оксида бария – кубической), а также уширение пиков в рентгеновских спектрах. Данные эффекты могут быть зарегистрированы методом рентгеноструктурного анализа высокого разрешения – с использованием внутреннего эталона, например, германия, параметры решетки которого известны с высокой точностью.

Использование методик высокого разрешения (с внутренним эталоном) позволит определить пределы растворимости алюминия, скандия, вольфрама в оксиде бария, что важно для определения предельных концентраций акцепторных уровней в объеме и донорных уровней на поверхности оксида бария.

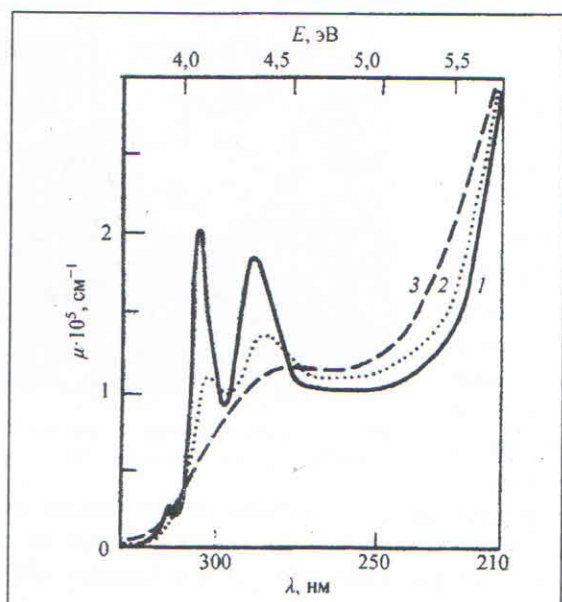


Рис. 9. Спектры оптического поглощения оксида бария по работе [18]

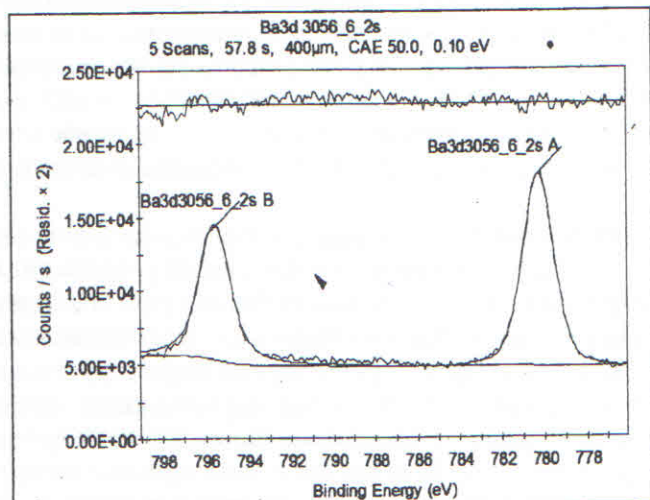


Рис. 10. Электронный спектр катодного материала состава «губка W + 2,5BaO*0,4CaO*Al₂O₃»

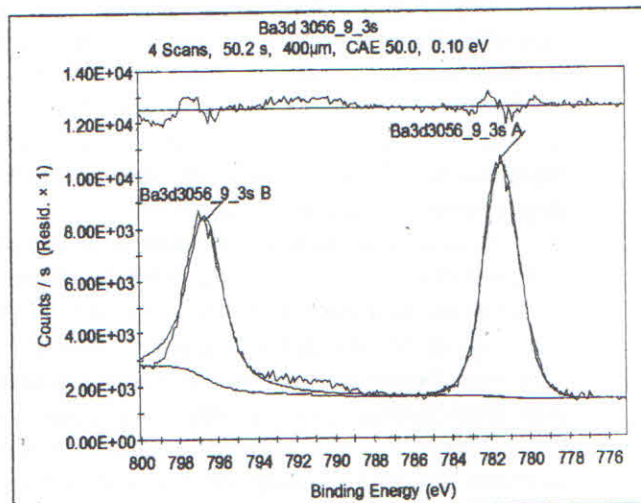


Рис. 11. Электронный спектр катодного материала состава «губка W + 2,5BaO*0,4CaO*Al₂O₃ + 5%Sc₂O₃»

Фотоэлектронные исследования. При легировании оксида бария (валентность бария +2) алюминием или скандием (валентности +3) возможно изменение степени окисления бария в оксиде, а также изменение плотности поверхностных состояний, что будет влиять на искривление зон вблизи поверхности оксида, а значит и изменение работы выхода оксида. Данные эффекты можно исследовать методом фотоэлектронной спектроскопии. Такие исследования (например, методом ЭСХА) позволили бы напрямую определить структуру электронных уровней в запрещенной зоне оксида бария и структуры поверхностных состояний на поверхности оксида бария, обусловленных примесями алюминия, скандия, вольфрама.

На рис. 10 и 11 приведены результаты предварительных исследований структуры электронных уровней M_{IV} и M_V бария в составе стандартного импрегнированного катодного материала составов, соответственно, «губка W + 2,5BaO*0,4CaO*Al₂O₃» и «губка W + 2,5BaO*0,4CaO*Al₂O₃ + 5%Sc₂O₃». Результаты были получены с использованием электронного спектрометра высокого разрешения с анализатором сферического типа, показанного на рис. 12. В табл. 3 приведены значения положений пиков E в электронных спектрах и значения полуширины пиков ΔE на половине их высоты.

Таблица 3. Параметры электронных спектров катодных материалов

Состав материала	Электронный уровень			
	M_{IV}		M_V	
	E , эВ	ΔE , эВ	E , эВ	ΔE , эВ
W + 2,5BaO*0,4CaO*Al ₂ O ₃	795,56	1,69	780,27	1,73
W + 2,5BaO*0,4CaO*Al ₂ O ₃ + 5%Sc ₂ O ₃	796,66	2,16	781,45	2,14

Из литературы хорошо известно, что полуширина пиков глубоких электронных уровней с учетом приборного уширения пиков на спектрометре высокого разрешения не превышает 0,6 эВ. Результаты рис. 10 и 11, а также табл. 3 показывают, что пики в электронных спектрах могут быть разложены на несколько более узких пиков, причем число этих узких пиков в скандатном катодном материале больше, чем в стандартном катодном материале без оксида скандия. Это подтверждает наше предположение о влиянии алюминия, растворенного в оксиде бария, на его степень окисления и еще большем влиянии на степень окисления растворенного оксида скандия. Это также косвенно подтверждает более высокую растворимость скандия в оксиде бария по сравнению с растворимостью алюминия в оксиде бария. Поэтому предполагается проведение более детальных исследований данных эффектов.

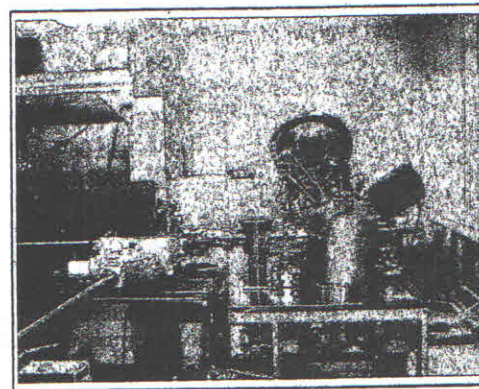


Рис. 12. Внешний вид электронного спектрометра высокого разрешения

● 1. Скандатные катодные материалы характеризуются существенно более высокими термоэмиссионными свойствами по сравнению со стандартными импрегнированными катодами, но обладают более низкой стабильностью термоэмиссионных свойств и долговечностью. Данное обстоятельство требует развития физико-химических представлений о механизме работы скандатных катодов, на основе которых может быть проведена оптимизация их составов и технологии изготовления.

2. В рамках проведенных нами аналитических исследований была сформулирована научная гипотеза о механизме влияния скандия в составе катодного материала на его термоэмиссионные свойства. В соответствии с данной гипотезой основная роль скандия в составе катодного материала заключается в снижении потенциального барьера на поверхности оксида бария за счет формирования в оксиде бария катионных вакансий (вакансий ионов бария), а также в формировании дополнительных донорных уровней на поверхности оксида.

3. Предварительные экспериментальные исследования, проведенные методом электронной спектроскопии высокого разрешения, показали, что при наличии в составе катодного материала оксида скандия происходит уширение электронных уровней бария в оксиде бария. Это свидетельствует о «переходе» бария в присутствии легирующих ионов скандия в состояние с более широким спектром степеней окисления по сравнению со степенями окисления бария в присутствии ионов алюминия. Данное обстоятельство позволяет сделать предположение о более высокой растворимости в оксиде бария ионов скандия по сравнению с ионами алюминия, что и способствует формированию катионных вакансий и донорных поверхностных состояний в оксиде бария.

Данная работа была выполнена согласно Государственному контракту № 14411.1929999.11.013 на выполнение научно-исследовательской работы «Исследование и разработка технологии металлопористого импрегнированного катода с окисью скандия для увеличения плотности токоотбора, повышения долговечности, улучшения эмиссионных характеристик катода», шифр «Скандий». А также 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).

Литература

1. Gartner G., Geintter P., Ritz A. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 111. P. 11–17.
2. Gartner G., Geintter P., Lydtin H. // ITG-Fachbericht 132. Vakuumelektronik Displays. 1995. P. 35–40.
3. Thomas R.E., Gibson J.W., Haas G.A., Abrams R.H. // IEEE Trans. Electron Devices. 1990. V. 37. № 3. P. 850–861.
4. A. van Oostrom, Augustus L. // Appl. Surf. Sci. 1979. V. 2. № 2. P. 173–186.
5. US-Patent 4007393. Granted 8-2-1977. Priority 21.02.1975. Barium-Aluminum-Scandate Dispenser Cathode. / A. van Stratum, J. van Os, Blatter J.R., Zalm P.
6. Taguchi S., Aida T., Yamamoto S. // IEEE Trans. Electron Devices. 1984. V. 31. № 7. P. 900–903.
7. Hasker J., Crombeen J.E. // IEEE Trans. Electron Devices. 1990. V. 37. № 12. P. 2589–2594.
8. Hasker J., van Esdonk, Crombeen J.E. // Appl. Surf. Sci. 1986. V. 26. P. 173–195.
9. Yamamoto S., Sasaki S., Taguchi S., Watanabe I., Koganczawa N. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33–34. P. 1200–1207.
10. Yamamoto S., Taguchi S., Aida T., Kawase S. // Appl. Surf. Sci. 1984. V. 17. P. 517–529.
11. Yamamoto S., Watanabe I., Taguchi S., Sasaki S., Yaguchi T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. 490–494.
12. Gartner G., Janiel P., Crombeen J.E., Hasker J. // Vacuum Microelectron. IOP Conf. Ser. 1989. V. 99. P. 25–28.
13. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (Таммовские) состояния. М.: Мир. 1973. 232 с.
14. Капустин В.И. Роль кислородных вакансий и фазового состава в формировании эмиссионных свойств оксидсодержащих катодных материалов // Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Изд-во МИЭМ. 1999. 148 с.
15. Капустин В.И. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455–2458.
16. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
17. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / Пер. с нем. 1985. М.: Наука. 184 с.
18. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука. 1983. 240 с.
19. Физико-химические свойства окислов. Справочник // Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. 1969. 456 с.
20. Won-Gap Seo, Donghong Zhou, Fumitaka Tsukihashi. Calculation of Thermodynamic Properties and Phase Diagrams for the CaO–CaF₂, BaO–CaO and BaO–CaF₂ Systems by Molecular Dynamics Simulation // Materials Transactions. V. 46. № 3 (2005) P. 643–650.

21. *W.J.M. Van der Kemp, Blok J.G., P.R. Van der Linde, Oonk H.A.J., Schuijff A.* // *Calphad* 18. 1994. P. 255–267.
22. *Laura Schoenbeck.* 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.
23. *Toropov N.A., Galakhov F.Y.* Diagram of the State of the BaO–AlB₂BOB₃B System // Reports of the USSR Academy of Sciences. V. 82. № 1. 1952.
24. *Appendino P.* Research on the Most Basic Portion of the System Barium Oxide – Alumina // *Ann. Chem.* V. 61. 1971. P. 822–830.
25. *Magnus S.H.* An Investigation of the Relationship Between the Thermochemis – try and Emission Behavior of Thermionic Cathodes Based on the BaO–Sc₂O₃–WO₃ Ternary System // Doctoral Thesis, School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology. Atlanta. Georgia. 1996.
26. *Kreidler E.R.* Phase Equilibriums in the System «Calcium Oxide – Barium Oxide – Tungsten Oxide» // *J. Amer. Ceramic Soc.* V. 55. № 10. 1972. P. 514–519.

Поступила 10 августа 2014 г.

PHYSICO-CHEMICAL SPECIAL FEATURES OF «SCANDAT» CATHODE MATERIALS

© Authors, 2014

© Radiotekhnika, 2014

I.P. Lee – Ph. D. (Eng.), Head of Department, JSC «Pluton» (Moscow)

E-mail: ork@pluton.msk.ru

V.I. Kapustin – Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, MIREA (Moscow)

E-mail: Kapustin@mirea.ru

N.E. Ledentcova – Engineer, JSC «Pluton» (Moscow), Post-graduate Student, MIEM NRU HSE (Moscow)

E-mail: nekharitonova@mail.ru

A.D. Silaev – Head of Laboratory, JSC «Pluton» (Moscow), Post-graduate Student, MATI-RSUAT (Moscow)

E-mail: silaev_ad@mail.ru

V.S. Polyakov – Head of Laboratory, JSC «Pluton» (Moscow), Post-graduate Student, MATI-RSUAT (Moscow)

E-mail: p_vs@list.ru

V.S. Petrov – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Engineer, JSC «Pluton» (Moscow)

Y.Y. Lebedinskiy – Ph. D. (Phys.-Math.), Senior Research Scientist, MIPT (SU) (Dolgoprudny)

E-mail: YYLebedinskiy@mephi.ru

A.V. Zablotskiy – Research Engineer, MIPT (SU) (Dolgoprudny)

E-mail: zalex@gmail.com

Scandate cathodes have better thermionic characteristics compared to the typical impregnated cathodes but they are less stable and less durable. Therefore, the development of physicochemical mechanisms of scandate cathodes action for optimization of their composition and fabrication is needed.

In our analytical research, a scientific hypothesis on a mechanism of effect of scandium in cathode material on its thermionic characteristics was formulated. According to this hypothesis the main roles of scandium in cathode material are the decrease of barium oxide surface barrier due to appearing of cationic vacancies (barium vacancies) and developing of additional donor levels on the barium oxide surface.

By high resolution electronic spectroscopy it was shown that if scandium oxide was present in cathode material, electronic levels of barium in barium oxide were broadened. This indicates that in the presence of doping scandium ions barium converts to the state with a broader row of oxidation numbers than in the presence of doping aluminum ions. In turn, this fact suggests that scandium ions are more soluble in barium oxide compared to aluminium ions. This favors formation of cationic vacancies and donor surface states in barium oxide.

The paper includes 12 pictures, 3 sheets, and 26 references.

References

1. *Gartner G., Geintner P., Ritz A.* // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 111. P. 11–17.
2. *Gartner G., Geintner P., Lydtin H.* // ITG-Fachbericht 132. Vakuumelektronik Displays. 1995. P. 35–40.
3. *Thomas R.E., Gibson J.W., Haas G.A., Abrams R.H.* // *IEEE Trans. Electron Devices.* 1990. V. 37. № 3. P. 850–861.
4. *A. van Oostrom, Augustus L.* // *Appl. Surf. Sci.* 1979. V. 2. № 2. P. 173–186.
5. US-Patent 4007393. Granted 8-2-1977. Priority 21.02.1975. Barium-Aluminum-Scandate Dispenser Cathode. / *A. van Stratum, J. van Os, Blatter J.R., Zalm P.*
6. *Taguchi S., Aida T., Yamamoto S.* // *IEEE Trans. Electron Devices.* 1984. V. 31. № 7. P. 900–903.
7. *Hasker J., Crombeen J.E.* // *IEEE Trans. Electron Devices.* 1990. V. 37. № 12. P. 2589–2594.
8. *Hasker J., van Esdonk, Crombeen J.E.* // *Appl. Surf. Sci.* 1986. V. 26. P. 173–195.
9. *Yamamoto S., Sasaki S., Taguchi S., Watanabe I., Koganczawa N.* // *Appl. Surf. Sci.* 1988. V. 33–34. P. 1200–1207.
10. *Yamamoto S., Taguchi S., Aida T., Kawase S.* // *Appl. Surf. Sci.* 1984. V. 17. P. 517–529.
11. *Yamamoto S., Watanabe I., Taguchi S., Sasaki S., Yaguchi T.* // *Jpn. J. Appl. Phvs.* 1989. V. 28. P. 490–494.
12. *Gartner G., Janiel P., Crombeen J.E., Hasker J.* // *Vacuum Microelectron. IOP Conf. Ser.* 1989. V. 99. P. 25–28.
13. *De'vison S., Levin Dzh.* Poverxnostny'e (Tammovskie) sostoyaniya. M.: Mir. 1973. 232 s.

14. *Kapustin V.I.* Rol' kislородny'x vakansij i fazovogo sostava v formirovanii e'missionny'x svojstv oksidsoderzhashhix katodny'x materialov // Diss. ... dokt. fiz.-mat. nauk. M.: Izd-vo MIE'M. 1999. 148 s.
15. *Kapustin V.I.* Raschet temperaturnoj zavisimosti raboty' vy'xoda okisi bariya // Izv. AN SSSR. Ser. Fiz. 1991. T. 55. № 12. S. 2455–2458.
16. *Kapustin V.I.* Fiziko-ximicheskie osnovy' sozdaniya mnogokomponentny'x oksidsoderzhashhix katodny'x materialov // Perspektivny'e materialy'. 2000. № 2. S. 5–17.
17. *Madelung O.* Fizika tverdogo tela. Lokalizovanny'e sostoyaniya / Per s nem. 1985. M.: Nauka. 184 s.
18. *Lazarev V.B., Sobolev V.V., Shaplygin I.S.* Ximicheskie i fizicheskie svojstva prosty'x oksidov metallov. M.: Nauka. 1983. 240 s.
19. Fiziko-ximicheskie svojstva okislov. Spravochnik // Pod red. G.V. Samsonova. M.: Metallurgiya. 1969. 456 s.
20. *Won-Gap Seo, Donghong Zhou, Fumitaka Tsukihashi.* Calculation of Thermodynamic Properties and Phase Diagrams for the CaO–CaF₂, BaO–CaO and BaO–CaF₂ Systems by Molecular Dynamics Simulation // Materials Transactions. V. 46. № 3 (2005) P. 643–650.
21. *W.J.M. Van der Kemp, Blok J.G., P.R. Van der Linde, Oonk H.A.J., Schuijff A.* // Calphad 18. 1994. P. 255–267.
22. *Laura Schoenbeck.* 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.
23. *Toropov N.A., Galakhov F.Y.* Diagram of the State of the BaO–AlB₂BOB₃B System // Reports of the USSR Academy of Sciences. V. 82. № 1. 1952.
24. *Appendino P.* Research on the Most Basic Portion of the System Barium Oxide – Alumina // Ann. Chem. V. 61. 1971. P. 822–830.
25. *Magnus S.H.* An Investigation of the Relationship Between the Thermochemis – try and Emission Behavior of Thermionic Cathodes Based on the BaO–Sc₂O₃–WO₃ Ternary System // Doctoral Thesis, School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology. Atlanta. Georgia. 1996.
26. *Kreidler E.R.* Phase Equilibriums in the System «Calcium Oxide – Barium Oxide – Tungsten Oxide» // J. Amer. Ceramic Soc. V. 55. № 10. 1972. P. 514–519.