

Электронная структура вариантов скандатных катодов

В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов*

Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11

**Москва, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78*

E-mail: ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

Методами электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) исследована электронная структура кристаллитов оксида бария, легированного другими химическими элементами, в том числе скандием из скандий-содержащих фаз. Сформулированы физические и физико-химические условия, выполнение которых позволяет сформировать электронную структуру скандатного катода с высоким уровнем термоэлектронной эмиссии.

Ключевые слова: металлопористые катоды, катодный материал, влияние микропримесей, термоэлектронная эмиссия.

Electronic structure of variants of scandium cathodes

V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov*

Moscow, JSC «Pluton», Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st., 11

**Moscow, MIREA-Russian Technology University, Vernadskiy av., 78*

The electronic structure of barium oxide crystallites doped with other chemical elements, including scandium from scandium-containing phases, has been studied by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) and characteristic electron energy loss spectroscopy (EECE). Physical and physico-chemical conditions are formulated, the fulfillment of which makes it possible to form the electronic structure of a scandate cathode with a high level of thermionic emission.

Key words: metal-porous cathodes, cathode material, influence of micro-impurities, thermionic emission.

Начиная с 90-х годов прошлого века научные лаборатории университетов и промышленных предприятий в различных странах проводят исследования, направленные на создание скандатных катодов, то есть металлопористых катодов, содержащих в своем составе скандий. По результатам исследований установлено, что такой катод может обеспечить получение плотности тока термоэлектронной эмиссии до 100 A/sm^2 , а в перспективе и до 400 A/sm^2 [1-3]. 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. Вместе с тем, возможное синергетическое проявление влияния микропримесей в кристаллитах оксида бария 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. Изучению данных вопросов и посвящена данная работа.

Образцы материалов в виде таблеток диаметром 7 mm и толщиной 1 mm 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 $80\%\text{W} + 20\%\text{Re}$, порошка гидрида скандия ScH_2 . Спекание порошков также проводили в вакууме при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, но на вольфрамовой пластине. В результате спекания в образцах материалов формировались кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии, а также кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные

вакансии и, в зависимости от состава смесей, легированные атомами вольфрама, рения, скандия и комбинацией указанных элементов. Порошок интерметаллида Re_2Sc был получен нами электродуговой переплавкой компонентов в среде очищенного аргона с последующим размолотом в шаровой мельнице. Порошок гидроксида скандия ScH_2 был получен нами отжигом скандия в среде водорода с последующим размолотом в шаровой мельнице. Порошок сплава $80\% \text{W} + 20\% \text{Re}$ был изготовлен в Научно-производственном комплексе «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) распылением проволоки ВР-20 (их сплава $80\% \text{W} + 20\% \text{Re}$) методом электровзрыва. 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. Расшифровка электронных состояний бария в образцах материалов приведена в таблице.

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	$90\% \text{W} + 5\% 2.5\text{BaO} \cdot 0.4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Re}_2\text{Sc}$			
1.1	779.86	478.98	1.08	$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{W}_y$
1.2	780.84	2176.37	1.98	Барий в алюминате бария-кальция
1.3	782.30	1174.76	1.55	$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Sc}_y$
1.4	782.66	192.66	0.72	$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Al}_y$
1.5	783.63	2364.52	1.96	$\text{Ba}_{(1-y-z)}\text{O}_{(1-x)}\text{Re}_y\text{Sc}_z$
1.6	784.68	685.53	1.23	$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Ca}_y$
1.7	785.84	497.79	1.98	BaO_2
2	$90\% \text{W} + 5\% 2.5\text{BaO} \cdot 0.4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% (80\% \text{W} + 20\% \text{Re})$			
2.1	780.61	1978.24	1.74	Барий в алюминате бария-кальция
2.2	781.75	591.98	1.12	$\text{BaO}_{(1-x)}$
2.3	782.77	1656.22	1.66	$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Re}_y$
2.4	784.19	2550.55	1.99	$\text{Ba}_{(1-y-z)}\text{O}_{(1-x)}\text{Re}_y\text{W}_z$
2.5	785.66	860.26	1.99	BaO_2
3	$90\% \text{W} + 5\% 2.5\text{BaO} \cdot 0.4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ScH}_2$			
3.1	780.26	1289.40	1.45	Барий в алюминате бария-кальция
3.2	781.36	2379.82	1.98	$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Sc}_y$
3.3	782.46	560.63	0.99	$\text{Ba}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Al}_y$
3.4	783.44	1868.78	1.99	BaCO_3
3.5	785.09	1423.08	1.96	$\text{Ba}_{(1-y-z)}\text{O}_{(1-x)}\text{Sc}_y\text{W}_z$
3.6	786.38	316.12	1.10	BaO_2

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 метода проводили цифровое дифференцирование спектров.

Так как нестехиометричный оксид бария, содержащий кислородные вакансии, является полупроводником донорного типа, а остальные оксидные фазы в материале — диэлектрики, характеристические потери электронов в катодном материале обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазмонов в оксиде бария, энергии которых соответственно $\Delta E_{об}$ и $\Delta E_{пов}$ определяются выражениями

$$\Delta E_{об} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{об}}{\varepsilon \varepsilon_0 m^*}} \quad (1)$$

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

где e^* — эффективный заряд кислородной вакансии, m^* — эффективная масса электронов кислородных вакансий, \hbar — постоянная Планка, ε_0 — диэлектрическая постоянная, $\varepsilon = 3.6$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария, $N_{об}$ — объемная концентрация кислородных вакансий, $N_{пов}$ — поверхностная концентрация кислородных вакансий [3]. Таким образом, полные потери ΔE на возбуждение плазменных колебаний можно представить в виде

$$\Delta E = n_1 E_{об} + n_2 E_{пов} \quad (3)$$

где n_1 и n_2 — целые числа.

В таблице 2 приведены сводные данные по указанным параметрам электронной структуры фаз, сформировавшихся в составе исследованных образцов материалов в результате их отжига в вакууме. При расшифровке фаз в таблице 2 учитывали результаты таблицы 1, а также принимали во внимание значение интенсивностей пиков характеристических потерь.

Таблица 2

Параметры характеристических потерь и объемной и поверхностной концентрации кислородных вакансий в материалах

№ фазы	Фаза	Параметр				
		E_S , eV	E_D , eV	N_S , m^{-3}	N_D , m^{-3}	N_S/N_D
1	90%W + 5% 2.5BaO·0.4CaO·Al₂O₃ + 5%Re₂Sc					
1.1	Ba _(1-y) O _(1-x) Sc _y	2.22	3.41	$6.25 \cdot 10^{24}$	$7.37 \cdot 10^{24}$	0.85
1.2	Ba _(1-y) O _(1-x) W _y	8.61	11.72	$1.32 \cdot 10^{26}$	$1.22 \cdot 10^{26}$	1.08
1.3	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
1.4	W	7.82	11.26	$8.89 \cdot 10^{28}$	$9.21 \cdot 10^{28}$	0.97
2	90%W + 5% 2.5BaO·0.4CaO·Al₂O₃ + 5%(80%W + 20%Re)					
2.1	BaO _(1-x)	2.35	3.23	$7.00 \cdot 10^{24}$	$6.61 \cdot 10^{24}$	1.06
2.2	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
2.3	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y	9.70	13.50	$1.68 \cdot 10^{26}$	$1.63 \cdot 10^{26}$	1.03
2.4	W	7.86	10.94	$8.98 \cdot 10^{28}$	$8.70 \cdot 10^{28}$	0.72
3	90%W + 5% 2.5BaO·0.4CaO·Al₂O₃ + 5%ScH₂					
3.1	Ba _(1-y) O _(1-x) Sc _y	2.15	3.58	$5.86 \cdot 10^{24}$	$8.12 \cdot 10^{24}$	0.72
3.2	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
3.3	W	7.27	10.23	$7.68 \cdot 10^{28}$	$7.60 \cdot 10^{28}$	1.01

Для проведения всестороннего анализа влияния фазового состояния скандия в катодном материале на процесс формирования кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария, на рис. 1 приведены концентрационные зависимости (от содержания оксида скандия) объемной и поверхностной концентрации 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 [5].

При расчете поверхностной и объемной концентрации кислородных вакансий значения эффективной массы электронов на кислородных вакансиях и эффективного заряда вакансий в чи-

стых кристаллитах оксида бария и в кристаллитах, легированных одним типом микропримесей, брали из [4-5], где они были определены экспериментально методом оптического поглощения. Значения указанных параметров для кристаллитов оксида бария, 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 концентрации вакансий, но не влиял на важнейший параметр – отношение поверхностной и объемной концентрации вакансий в каждом образце.

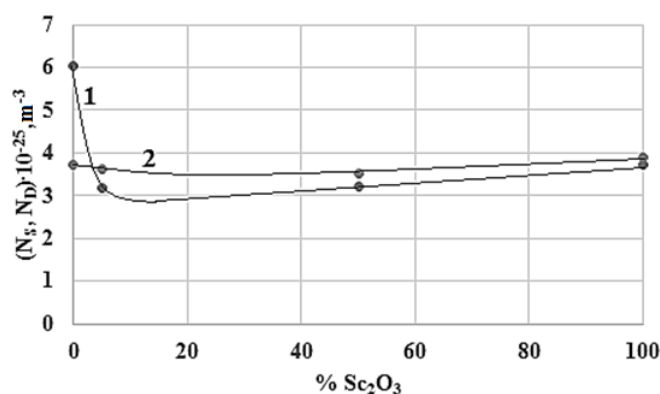


Рис. 1. Зависимости объемной 1 и поверхностной 2 концентрации кислородных вакансий от содержания Sc_2O_3 в катодных материалах

При отжиге алюмината бария-кальция в вакууме в присутствии других фаз, установившаяся объемная концентрация кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария 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 оксида бария формируется требуемая концентрация кислородных вакансий. Однако верхний монослой кристаллитов оксида бария в каждый момент времени находится в термодинамическом равновесии с объемом кристаллитов, при этом:

- поверхностная концентрация вакансий, как впервые показано в [6] и видно из результатов данной 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 [6].

В работе [6] была предложена теория скандатных катодов, согласно которой низкую работу выхода кристаллита оксида бария можно обеспечить путем формирования нанокристаллита оксида бария, 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 легиру-

ющего элемента – его ионный радиус должен быть примерно равен 0.60 от ионного радиуса бария. На основе теоретического подхода [13] можно сформулировать и более общие условия, обеспечивающее снижение поверхностной концентрации кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария относительно ее объемной концентрации:

- энтальпия образования оксида легирующего элемента должна быть выше энтальпии образования оксида бария, то есть 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 слабо связанной 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 таблицы 2, 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 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.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие заключения:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. Признаком формирования эффективной структуры скандатного катода является уменьшенная поверхностная концентрация кислородных вакансий в нанокристаллитах оксида бария относительно ее объемной концентрации.

Литература

1. Gartner G., Geintter P., Ritz A. // Appl. Surf. Sci. 1997. No. 111. pp. 11-17.
2. Bekh I.I., Getman O.I., Il'chenko V.V., Lushkin A.E., Panichkina V.V., Rakitin S.P. // Ukr. J. Phys. 2009. V. 54, No. 3. pp. 297-302.
3. Brodie I., Vancil B. // Proc. IEEE Int. Vacuum Electronics Conf., Monterey, CA, United States. 2014. pp. 53-54.
4. Капустин В. И., Ли И. П., Шуманов А. В., Москаленко С. О., Свитов В. И. // Перспективные материалы. 2019. № 3. с. 19-29.
5. Капустин В.И., Ли И.П. Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов: Монография. М.: ИНФРА-М. 2020. 370 с.
6. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О. // ЖТФ. 2020. Том 90, вып. 1. с. 161–170.