

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

© В.И. Капустин,<sup>1</sup> И.П. Ли,<sup>2</sup> А.С. Серпичев,<sup>1</sup> А.В. Шуманов,<sup>2</sup> Н.Е. Кожевникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА — Российский технологический университет,  
119454 Москва, Россия

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

Поступило в Редакцию 9 июля 2021 г.

В окончательной редакции 28 ноября 2021 г.

Принято к публикации 8 декабря 2021 г.

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

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

DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52143.211-21

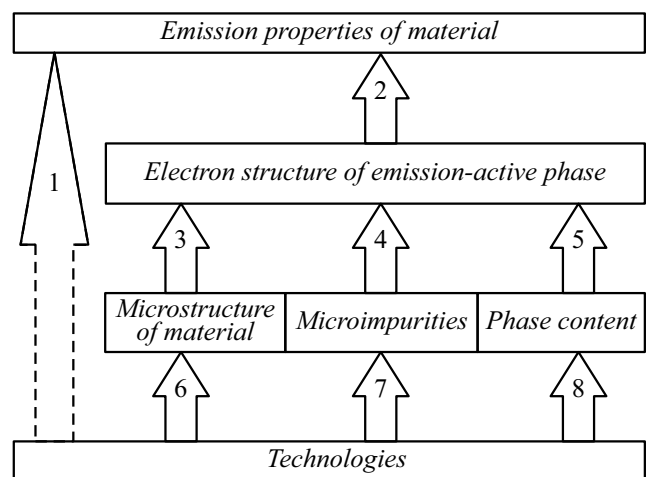
### Введение

Начиная с 90-х годов прошлого века научные лаборатории университетов и промышленных предприятий во всех развитых странах проводят исследования, направленные на создание так называемых скандатных катодов, т.е. металлопористых катодов, содержащих в своем составе скандий. По результатам исследования установлено, что такой катод может обеспечить получение плотности тока термоэлектронной эмиссии до 100 А/см<sup>2</sup>, а в перспективе и до 400 А/см<sup>2</sup> [1–6]. Это открывает возможность создания принципиально новых типов электровакуумных СВЧ приборов. В то же время полученные результаты свидетельствуют о плохой технологической воспроизводимости эмиссионных свойств скандатных катодов, поэтому до настоящего времени никакие промышленные предприятия не освоили серийный выпуск СВЧ приборов с катодами такого типа.

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

Так как эмиссионные свойства катодного материала определяются электронной структурой эмиссионно-

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



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

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

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

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

## 1. Экспериментальные образцы и методики исследований

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

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

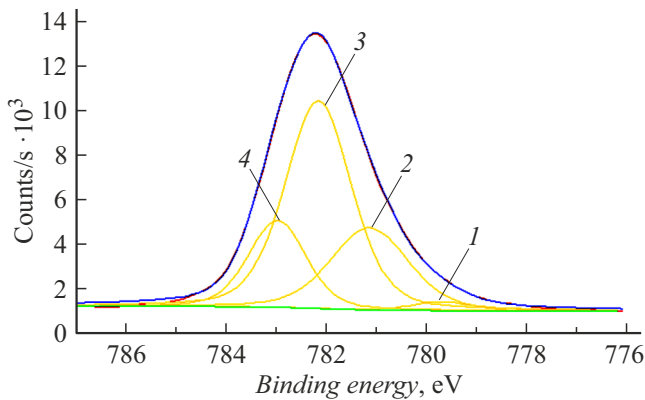
вакансии и легированные атомами дополнительного компонента (иттрия, рения, палладия, стронция), а также кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии и легированные атомами дополнительного компонента и атомами никеля.

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

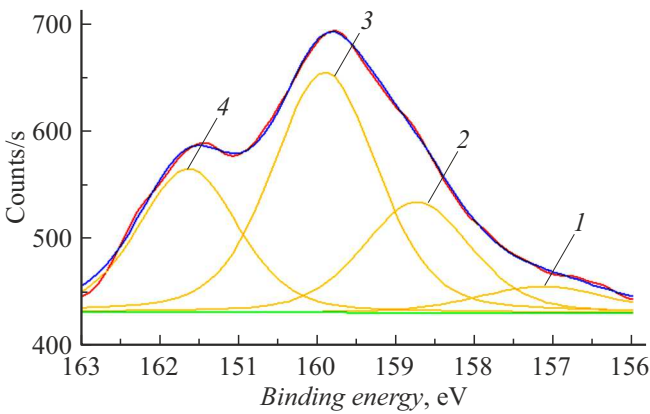
Порошок интерметаллида  $\text{Re}_2\text{Sc}$  был получен электродуговой переплавкой компонентов в среде очищенного аргона с последующим размолом в шаровой мельнице. Порошок гидрида скандия  $\text{ScH}_2$  был получен отжигом скандия в среде водорода с последующим размолом в шаровой мельнице. Порошок сплава 80%W + 20%Re был изготовлен в Научно-производственном комплексе „Передовые порошковые технологии“ (г. Томск) распылением проволоки ВР-20 (сплав 80%W + 20%Re) методом электровзрыва. Порошок сплава ВР-20 состоит из частиц диаметром 1–2 мкм и фракции частиц порошка субмикронных размеров.

Электронные состояния элементов в образцах материалов исследовали методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), при этом расшифровку спектров проводили путем разбиения пиков в спектрах ЭСХА на гауссовы пики с учетом влияния окружения атома другими элементами на сдвиги пиков атомов, которые зависят от величины электроотрицательности указанных элементов. В качестве примера на рис. 2 приведена структура  $3d_{5/2}$ -электронного уровня бария в образце материала 90% $\text{BaCO}_3$  + 10% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а на рис. 3 — структура  $3d_{5/2}$ - и  $3d_{3/2}$ -электронных уровней иттрия в этом же образце материала. Расшифровка электронных состояний бария и иттрия в указанном образце приведена в табл. 1 (п.п. 1.1–1.4 соответствуют пикам 1–4 на рис. 2) и в табл. 2 (п.п. 1–4 соответствуют пикам 1–4 на рис. 3).

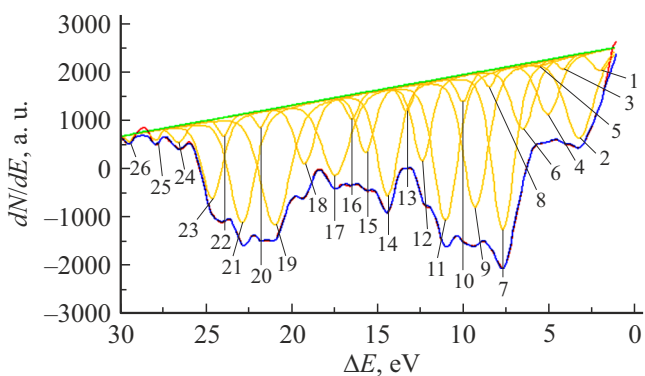
Концентрацию кислородных вакансий в образцах материалов исследовали методом спектроскопии характеристик потерь энергии электронов (СХПЭЭ) при энергии первичных электронов 1005 eV с шагом регистрации 0.05 eV. Для повышения чувствительности



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



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



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

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

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

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

где  $e^*$  — эффективный заряд кислородной вакансии,  $m^*$  — эффективная масса электронов кислородных вакансий,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\epsilon = 3.6$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария. Тогда энергия плазменных потерь электронов составит

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

где  $n_1$  и  $n_2$  — целые числа.

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

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

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

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

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

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

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

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

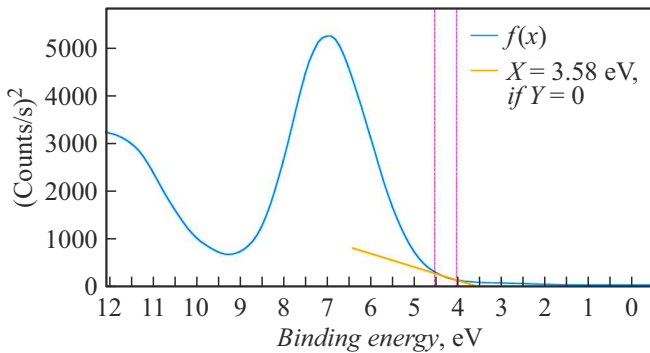
**Таблица 3.** Схема расшифровки пиков характеристических потерь в материале  $90\%BaCO_3 + 10\%Y_2O_3$ 

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

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

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

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



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

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

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

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

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

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

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

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

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

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

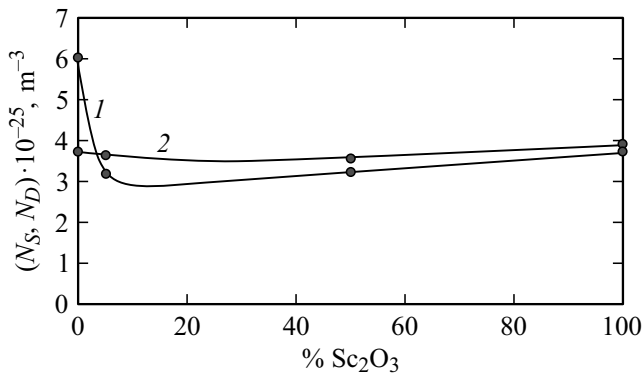
Примечание. Индексы „S“ и „D“ относятся к поверхностным и объемным параметрам соответственно.

скандия) объемной и поверхностной концентраций кислородных вакансий в образцах материалов на основе порошков вольфрама и фазы 2.5BaO · 0.4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой оксид алюминия полностью или частично заменялся на оксид скандия [14]. Из рис. 6 видно,

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

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

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



**Рис. 6.** Зависимости объемной (1) и поверхностной (2) концентраций кислородных вакансий от содержания Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катодных материалах.

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

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

ся в термодинамическом равновесии с объемом BaO, при этом

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

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

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

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

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

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



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

Именно указанные условия, как видно из табл. 5, выполняются при введении в исходный карбонат бария дополнительных компонентов в виде интерметаллида  $\text{Re}_2\text{Sc}$  и гидрида  $\text{ScH}_2$ , выполняются при малом содержании дополнительного компонента в виде оксида скандия и нарушаются при высокой концентрации оксида скандия в материале. Эти же условия выполняются и при совместном легировании оксида бария никелем и стронцием, на чем, собственно, и основаны высокие термоэмиссионные свойства оксидно-никелевых катодов.

## Заключение

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

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

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

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

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

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

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