

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАРИАНТОВ СКАНДАТНЫХ КАТОДОВ

ELECTRONIC STRUCTURE OF VARIANTS OF SCANDATE CATHODES

В.И.Капустин¹, И.П.Ли, А.В.Шуманов /ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

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

АО «Плутон», Москва,

¹МИРЭА-Российский технологический университет, Москва

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.

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 physicochemical 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.

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

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

ВВЕДЕНИЕ

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 А/см², а в перспективе и до 400 А/см²[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.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

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 2.5BaO·0.4CaO·Al₂O₃ 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°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 гидрида 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 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

$$\Delta E_{об} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{об}}{\epsilon \epsilon_0 m^*}} \quad (1)$$

$$\Delta E_{пов} = \sqrt{\frac{e^{*2} \hbar^2 N_{пов}}{2 \epsilon \epsilon_0 m^*}} \quad (2)$$

где e^* — эффективный заряд кислородной вакансии, m^* — эффективная масса электронов кислородных вакансий, \hbar — постоянная Планка, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, $\epsilon = 3.6$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария, $N_{об}$ — 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 · 10 ²⁴	7.37 · 10 ²⁴	0.85
1.2	Ba _(1-y) O _(1-x) W _y	8.61	11.72	1.32 · 10 ²⁶	1.22 · 10 ²⁶	1.08
1.3	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Re _y Sc _z	8.80	12.24	8.41 · 10 ²⁵	8.14 · 10 ²⁵	1.03
1.4	W	7.82	11.26	8.89 · 10 ²⁸	9.21 · 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 · 10 ²⁴	6.61 · 10 ²⁴	1.06
2.2	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Re _y W _z	5.81	8.85	3.67 · 10 ²⁵	4.26 · 10 ²⁵	0.86
2.3	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y	9.70	13.50	1.68 · 10 ²⁶	1.63 · 10 ²⁶	1.03
2.4	W	7.86	10.94	8.98 · 10 ²⁸	8.70 · 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 · 10 ²⁴	8.12 · 10 ²⁴	0.72
3.2	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Sc _y W _z	5.40	8.09	1.86 · 10 ²⁵	2.09 · 10 ²⁵	0.89
3.3	W	7.27	10.23	7.68 · 10 ²⁸	7.60 · 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 чистых 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.

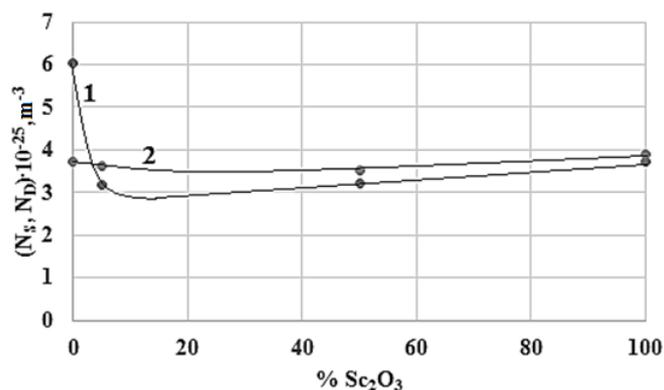


Рис. 1. Зависимости объемной 1 и поверхностной 2 концентрации кислородных вакансий от содержания Sc₂O₃ в катодных материалах.

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 легирующего 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, обеспечивающие 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.

ВЫВОДЫ

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.