

СКАНДАТНЫЕ КАТОДЫ СВЧ-ПРИБОРОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В. Капустин, И. Ли kapustin@mirea.ru

Эффективность электровакuumных СВЧ-приборов во многом определяется характеристиками материалов, используемых в катодных системах этих устройств. Ключевая характеристика катодного материала – величина плотности тока термоэлектронной эмиссии. Катодные материалы, в состав которых входит оксид скандия, превосходят стандартные металлопористые катоды по термоэмиссионным свойствам, но уступают им в стабильности и долговечности. Можно ли рассматривать скандатные катоды в качестве перспективной технологии для применения в электровакuumных СВЧ-приборах? Чтобы ответить на этот вопрос, проанализируем физико-химические свойства и механизмы работы катодов такого типа, а также методы исследования подобных материалов.

В настоящее время при производстве электровакuumных СВЧ-приборов во многих компаниях, в том числе в ОАО "Плутон", широко применяются металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария-кальция состава $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050–1100°C составляет 10–15 А/см².

В литературе имеется немало публикаций о свойствах так называемых скандатных катодов [1–12], которые при той же температуре обеспечивают возможность получения на серийных образцах катодов плотности тока до 100 А/см², а в отдельных случаях – до 150 А/см². Скандатный катод состоит из вольфрамовой губки, содержащей 4% Sc₂O₃, алюмината – $3\text{BaO} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и покрытия

в виде напыления ионно-плазменным методом слоя $\text{W} + 4\% \text{Sc}_2\text{O}_3$.

Для повышения термоэлектронной эмиссии стандартные металлопористые катоды часто покрывают пленкой осмия, но в случае со скандатным катодом такая пленка ухудшает его эмиссионные свойства. По некоторым данным из литературы катод на основе вольфрамовой губки 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 А/см².

В соответствии с известными из литературы данными ионы кальция, алюминия, скандия, вольфрама в оксиде бария в заметных количествах не растворяются. Пределы растворимости (она всегда есть!) указанных элементов в оксиде бария в литературе отсутствуют. Поэтому эмиссионные

свойства скандатного катодного материала будут определяться эмиссионными характеристиками оксида бария, на которые оказывают влияние:

- микроскопические количества легирующих элементов – Ca, Al, Sc, W в объеме и в приповерхностной области зерен оксида бария;
- отклонение от стехиометрии оксида бария "по кислороду", которое будет определяться процессами переноса бария и кислорода между оксидом бария и другими оксидными фазами.

При анализе эффекта влияния оксида скандия на эмиссионные свойства импрегнированного катода следует учитывать следующие обстоятельства:

- 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 аналогичный показатель оксида бария;
- у скандия выше потенциал ионизации, чем у алюминия (примерно на 10%), а радиус иона скандия вдвое больше радиуса иона алюминия;
- механизм активирования стандартного металлопористого катода пленкой осмия – удаление кислорода из оксида в виде летучего (при температуре выше 450°C) соединения OsO₄, что сопровождается увеличением кислородных вакансий в оксиде бария. "Несовместимость" осмирования катода с добавками оксида скандия свидетельствует об ином 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 приведены данные об изменении значения этого параметра в процессе разработки новых катодных материалов [1]. На этом рисунке используются следующие обозначения типов катодов: W – вольфрамовый катод; Th-W – катод на основе торированного вольфрама; Ba-Oxide – оксидно-бариевый катод; Dispenser – диспенсерные катоды соответственно L, S и SO типов; Alloy Disp. – сплавной диспенсерный катод; M – импрегнированный катод; Optim. Alloy – оптимизированный сплавной катод; Scandate – скандатный катод; LAD-Scandate – скандатный катод с использованием технологии лазерного напыления. В то же время долговечность скандатных катодов на порядок меньше долговечности стандартных металлопористых катодов. При этом в литературе нет внятного описания механизма работы таких катодных материалов.

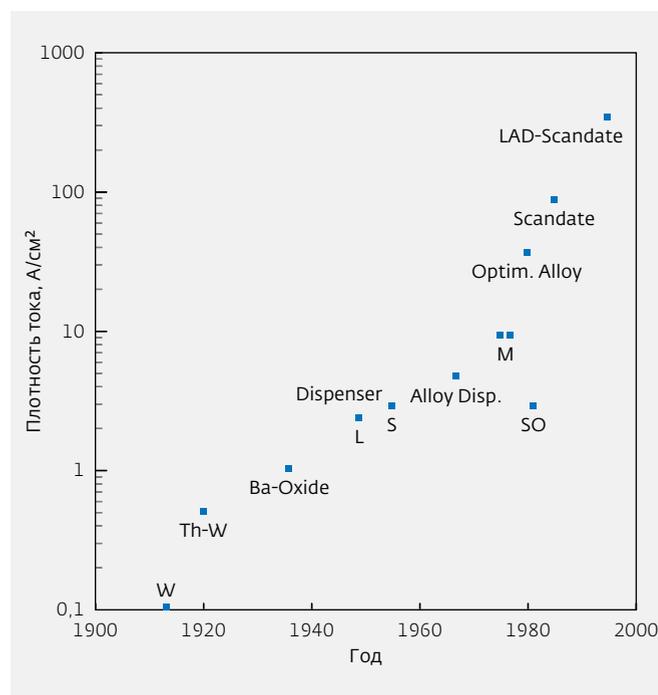


Рис.1. Плотность тока термоэмиссии для различных типов катодных материалов по мере их разработки и внедрения в СВЧ-приборы

Проанализируем физические и физико-химические факторы влияния оксида скандия в составе катодного материала типа W-BaO-CaO-Al₂O₃ на его термоэмиссионные свойства.

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА БАРИЯ

Оксид бария – ионный кристалл, ширина запрещенной зоны которого составляет 5,0 эВ, а электронное сродство – 1,2 эВ. Плотность собственных поверхностных состояний стехиометричных ионных кристаллов невысокая, поэтому искривление электронных зон у таких кристаллов незначительное [13]. В связи с этим работа выхода стехиометричного оксида бария составит примерно 3,5–3,7 эВ.

Работа выхода оксида бария в реальных катодных материалах, составляющая 1,5–1,8 эВ, сильно зависит от "предыстории" катодного материала, то есть определяется динамикой отклонения оксида бария от стехиометрии, обусловленной:

- анионными вакансиями (кислородными вакансиями) в объеме и на поверхности оксида бария;
- катионными вакансиями (вакансиями ионов бария) в объеме и на поверхности оксида бария;
- дефектами замещения ионов бария ионами других элементов в объеме и на поверхности оксида бария.

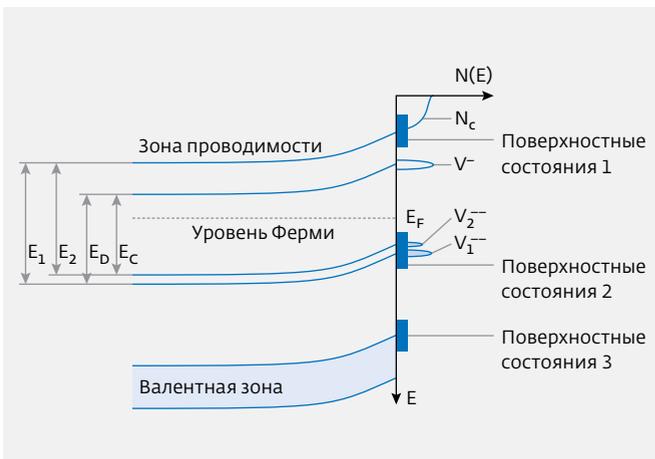


Рис.2. Схема влияния кислородных вакансий и локализованных поверхностных состояний на электронную структуру ионного кристалла

Отметим, что 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).

На рис.2 представлена энергетическая схема оксида бария, содержащего только кислородные вакансии, и указаны: собственные поверхностные состояния акцепторного типа 1, собственные поверхностные состояния донорного типа 3,

поверхностные состояния поверхностных кислородных вакансий акцепторного типа 2. Кроме того, используются следующие обозначения: N_c – плотность состояний в зоне проводимости, V_1^- и V_2^- – плотности состояний соответственно в нижней и верхней подзонах двухзарядной кислородной вакансии, V^- – плотность состояний однозарядной кислородной вакансии, E_F – уровень Ферми, E_1, E_2, E_D и E_C – энергии переходов между соответствующими электронными уровнями.

Из литературы [14–16] известно, что кислородные вакансии формируют в электронно-зонной структуре оксида бария донорные уровни двух типов: двухзарядные и однозарядные вакансии кислорода. При этом величина эффективного заряда вакансий в общем случае может быть, соответственно, меньше двух и меньше единицы. Из-за неупорядоченного пространственного распределения вакансий их электронные уровни расширяются, а уровень двухзарядной вакансии еще и расщепляется на две узкие зоны с двумя максимумами плотности состояний [13, 17, 18]. В табл.1 приведена общая схема влияния основных типов дефектов на электронную структуру и работу выхода оксида бария.

На рис.3 представлена расчетная зависимость искривления зон у поверхности оксида бария от концентрации кислородных вакансий в объеме оксида при различных значениях

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 за счет вакансий ионов бария, поверхностных трехвалентных ионов алюминия или скандия	Искривление зоны вверх снижается	Снижается за счет уменьшения искривления зоны вверх

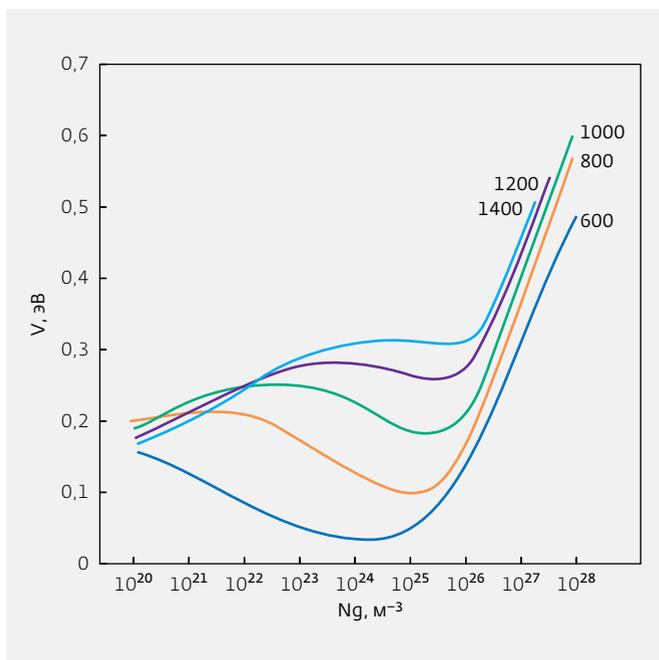


Рис.3. Зависимости величины потенциального барьера на поверхности ВаО от концентрации кислородных вакансий в его объеме при различных значениях температуры (К)

температуры оксида, а на рис.4 – расчетная зависимость работы выхода оксида бария от концентрации кислородных вакансий [14–16].

При каждом значении температуры зависимость работы выхода от концентрации кислородных вакансий имеет минимум. В пределах этого минимума зависимость величины искривления энергетических зон имеет локальный минимум. Принципиально важно, что минимум величины искривления зон по шкале концентрации кислородных вакансий заметно левее минимума величины работы выхода (шкала абсцисс на рис.3 и 4 – логарифмическая). При этом величина искривления зон 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, снижение величины работы выхода оксида путем частичной компенсации акцепторных поверхностных состояний донорными поверхностными состояниями. Примесные трехвалентные ионы увеличивают приповерхностную электронную концентрацию, снижая искривления энергетических зон вверх.

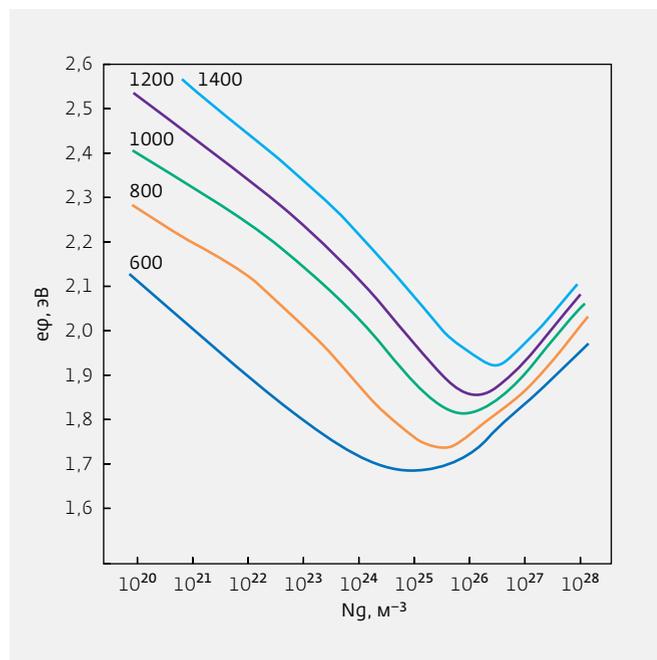
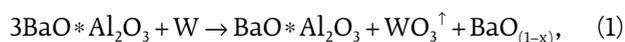


Рис.4. Зависимость работы выхода оксида бария от концентрации кислородных вакансий в его объеме при различных значениях температуры (К)

МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ СТАНДАРТНОГО МЕТАЛЛОПОРИСТОГО КАТОДА

Как показали проведенные нами исследования методом рентгенофазового анализа, после изготовления металлопористого катода, конечной стадией которого является пропитка вольфрамовой матрицы оксидной фазой при температуре 1450°C, в состав катодного материала входят алюминаты бария-кальция, вольфрам, оксид бария отсутствует. Следовательно, кристаллиты оксида бария образуются на этапе активирования катода.

На этапе активирования катодного материала образование кристаллов оксида бария может происходить только в результате взаимодействия алюминатов с вольфрамом. Прямое разложение алюминатов на оксиды бария и алюминия невозможно из-за термодинамических ограничений, а выделение оксида бария в результате взаимодействия алюминатов с вольфрамом связано с летучестью оксида вольфрама. При этом удаление кислорода из оксида бария оксидом вольфрама и обуславливает формирование в оксиде бария кислородных вакансий, определяющих его термоэмиссионные свойства. Условно данную реакцию с учетом типа диаграммы состояния "оксид бария – оксид алюминия" можно записать в виде:



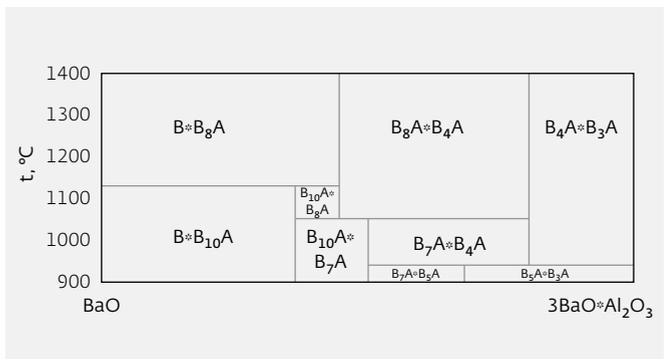
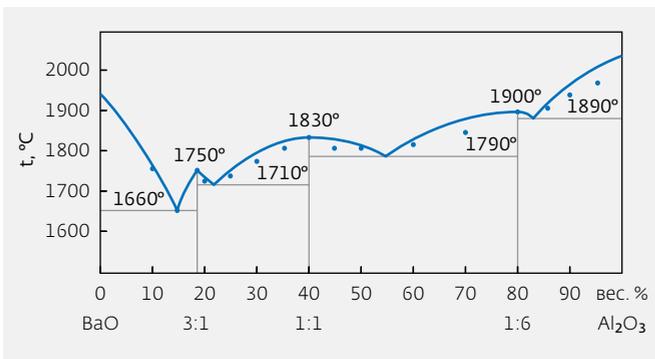


Рис.5. Диаграмма состояния системы оксид бария – оксид алюминия [19]

Рис.6. Левая часть диаграммы, изображенной на рис.5, в увеличенном масштабе [19]

где x – отклонение оксида бария от стехиометрии, а стрелка у оксида вольфрама означает переход его в газовую фазу, что и сдвигает реакцию (1) вправо. Образующийся вторичный алюминат также сдвигается вправо по диаграмме состояния оксидной системы в сторону уменьшения содержания оксида бария.

В зависимости от состава исходной оксидной фазы, которой пропитывается вольфрамовая матрица, стоящий слева в реакции (1) алюминат может иметь вид: [19]



или их эвтектической смеси, где B – BaO , A – Al_2O_3 , причем фазы в ряду расположены в порядке увеличения содержания оксида бария. При этом каждая участвующая в реакции (1) фаза превращается в фазу, расположенную левее в ряду (2). Для иллюстрации ряда (2) на рис.5 и 6 приведены диаграммы состояния системы оксид бария – оксид алюминия: общий вид (рис.5) и укрупненная левая часть (рис.6) [19].

Оксидная фаза, которой пропитывается вольфрамовая губка при производстве металлопористых катодов в ОАО "Плутон", имеет состав $2,5BaO \cdot 0,4CaO \cdot Al_2O_3$. То есть образующийся алюминат бария находится левее соединения $3BaO \cdot Al_2O_3$ на диаграмме рис.5 и включает в себя эвтектическую смесь соединений $4BaO \cdot Al_2O_3$ и $3BaO \cdot Al_2O_3$. В то же время состав оксидной фазы, применяющейся на ряде других предприятий, в том числе зарубежных, соответствует составу $3BaO \cdot 0,5CaO \cdot Al_2O_3$. Это означает, что образующийся алюминат бария на диаграмме рис.5 находится правее соединения $3BaO \cdot Al_2O_3$ и состоит из эвтектической смеси соединений $3BaO \cdot Al_2O_3$ и $BaO \cdot Al_2O_3$.

Реакция (1) описывает классическое твердофазное взаимодействие, основными особенностями которого являются:

- образование зародышей новой фазы – оксида бария, степень нестехиометрии которого определяется как реакцией (1), так и неконгруэнтным испарением бария и кислорода из оксида бария, то есть, в конечном счете, температурой процесса и типом исходной алюминатной фазы;
- увеличение размеров образующихся зародышей кристаллов оксида бария, который определяется как термодинамическими характеристиками, так и структурой катодного материала.

Таким образом, схему катодного материала на этапе его активирования и работы можно представить в виде, показанном на рис.7, в котором используются следующие обозначения: 1 – вольфрам, 2 – алюминат, 3 – образующиеся кристаллиты

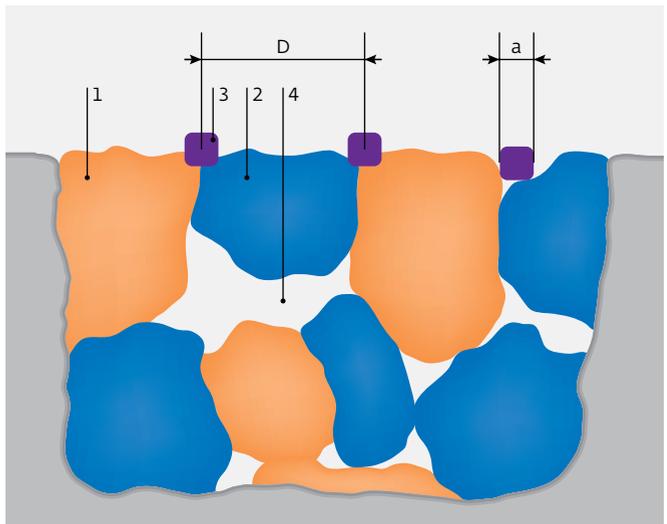


Рис.7. Схема катодного материала на этапе его активирования и работы

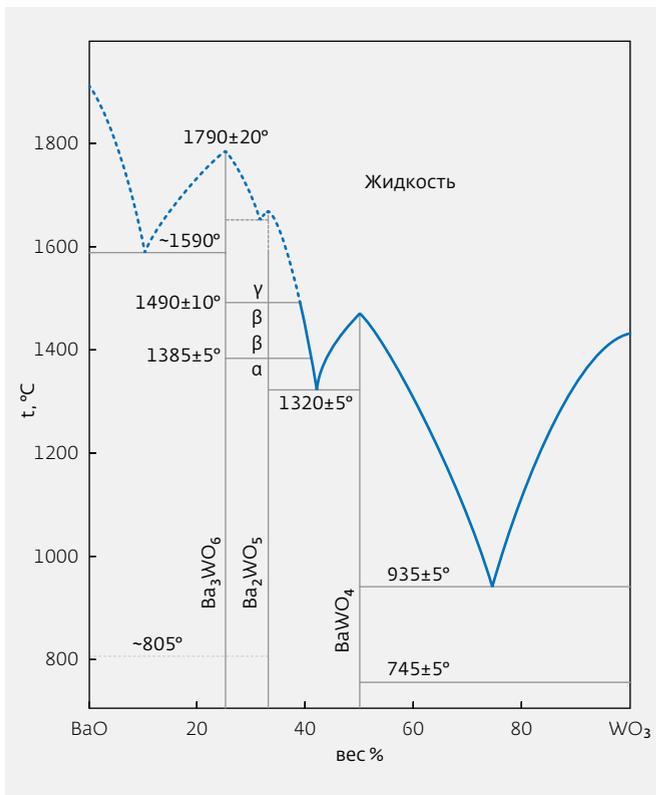


Рис.8. Диаграмма состояния системы оксид бария – оксид вольфрама [19]

оксида бария, 4 – поры в материале, а – средний размер кристаллитов оксида бария, D – среднее расстояние между кристаллитами.

Кристаллиты оксида бария на поверхности катода и вблизи открытых пор в приповерхностной области образуются в соответствии с реакцией (1). При этом рост кристаллитов ограничивается "запирающей" прослойкой в виде соединений Ba₃WO₆, Ba₂WO₅, BaWO₄, которая формируется на границе зерен алюмината и вольфрама по реакции:



На рис.8 приведена диаграмма состояния оксид бария – оксид вольфрама, иллюстрирующая тип и последовательность образования сложных оксидных фаз в данной системе [19].

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА СКАНДАТНЫХ КАТОДОВ

Для более полного понимания механизмов работы катодной системы рассмотрим роль каждого компонента.

Оксид бария. Основную роль в достижении "эмиссионных" значений работы выхода оксида бария

в составе катодных материалов играют кислородные вакансии в оксиде. Их требуемое значение достигается путем удаления кислорода из оксида летучими оксидами вольфрама или осмия. При этом вакансии ионов бария, которые могли бы несколько снизить работу выхода, не образуются.

Оксид кальция. В нем также в результате взаимодействия с вольфрамом или осмием образуются кислородные вакансии. Однако энергия Гиббса образования оксида кальция больше аналогичного параметра оксида бария. Поэтому в процессе работы катода оксид кальция "отбирает" на себя кислород из оксида бария, поддерживая в оксиде бария требуемую концентрацию вакансий.

Оксид алюминия. 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 (радиус иона алюминия примерно втрое меньше радиуса иона бария). Поэтому концентрация ионов алюминия, видимо, будет ниже "рабочей" концентрации кислородных вакансий. В этом случае реализуется сценарий 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 снижая работу выхода.

Оксид скандия. По принципу действия его роль аналогична роли оксида алюминия. Однако из-за некоторого различия потенциалов ионизации атомов алюминия и скандия в рамках модели Маделунга [20] скандий несколько иначе влияет (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 предположить, что растворимость ионов скандия в оксиде бария будет выше, чем растворимость ионов алюминия. Соответственно, более существенно замедлится искривление зон вверх, то есть в значительной мере снизится работа выхода.

Оксид алюминия в сочетании с оксидом скандия. Целесообразно ли совместно использовать оксиды алюминия и скандия – вопрос открытый. В литературе отмечается, что такой вариант применяется, 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 оксидом скандия, однако ответ на этот вопрос можно получить только экспериментальным путем.

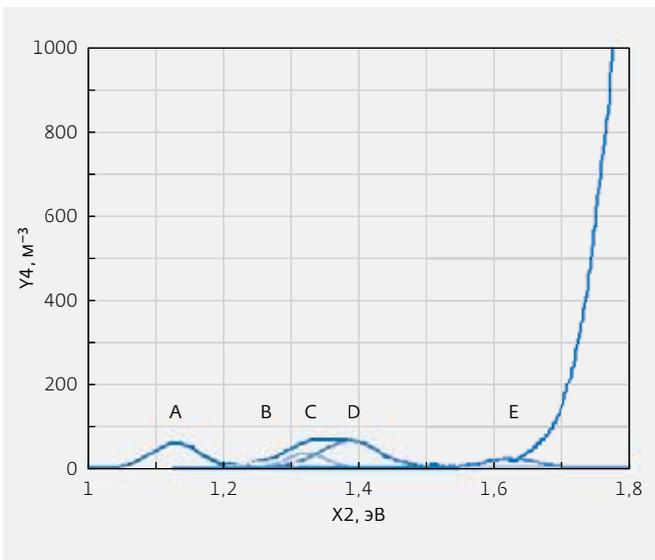


Рис.9. Спектр оптического поглощения оксида бария

Между тем "положительный эффект" от пленки оксида скандия подтверждает приоритетное значение скандия именно в приповерхностной области оксида бария.

Алюминаты, скандаты и вольфраматы бария. В процессе работы катода такие соединения выступают в роли "поставщиков" бария в оксид бария и собственно оксида бария. Первый механизм поддерживает требуемый уровень кислородных вакансий в оксиде бария, второй – восполняет испаряющийся с поверхности катода оксид бария. При этом более эффективным "поставщиком" бария будет соединение, на диаграмме состояния которого справа имеется "более близкое" следующее соединение, причем с более низкой температурой плавления (в первом приближении коррелирующей с температурой разложения). Из соответствующих диаграмм состояния следует, что алюминаты бария – более эффективные "поставщики" бария по сравнению со скандатами бария. По этой причине, на наш взгляд, в литературе предпочтению отдается материалам, содержащим значительное количество оксида алюминия и сравнительно небольшое оксида скандия.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СКАНДАТНЫХ КАТОДОВ

Оптические методы

Легирование оксида бария другими элементами, а также формирование в нем кислородных вакансий может обусловить образование в запрещенной зоне новых электронных уровней, приводящих к изменению положения уровня Ферми в объеме.

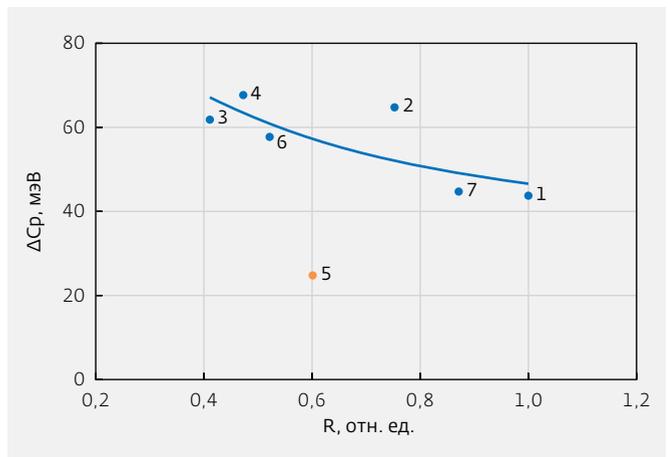


Рис.10. Зависимость ΔCp для исследованных материалов от величины ионного радиуса

Исследование этих электронных уровней было выполнено нами по методу спектроскопии оптического поглощения в диапазоне 400–1200 нм.

На рис.9 приведен спектр пропускания оксида бария после сглаживания спектра от шумов и вычитания спектров инфракрасного поглощения и рэлеевского рассеяния в координатах Y4-X2:

$$Y4 = -\frac{1}{x} \ln[1 - Y1], \text{ м}^{-1}; X2 = \frac{hc}{\lambda e}, \text{ эВ}, \quad (4)$$

где λ – длина волны излучения, x – толщина образца, c – скорость света, e – заряд электрона, h – постоянная Планка, Y1 – коэффициент поглощения излучения.

В табл.2 указаны параметры расщепления основного состояния кислородных вакансий, определенные по соответствующим переходам:

$$\Delta1 = (E1 - E2), \Delta2 = (E_D - E_C), \Delta Cp = (\Delta1 + \Delta2)/2. \quad (5)$$

В этой же таблице представлены энергетические характеристики двухзарядной и однозарядной кислородных вакансий ΔEg и E_v-, где:

$$\Delta E_g = (E1 + E2)/2, E_{v-} = (E_C + E_D)/2. \quad (6)$$

На рис.10 отражена зависимость ΔCp для исследованных материалов (их номера соответствуют номерам в табл.2) от величины ионного радиуса. Для всех исследованных образцов, кроме образца, содержащего оксид скандия, расщепление электронного уровня увеличивается по мере уменьшения ионного радиуса, то есть при увеличении искажений кристаллической решетки вблизи кислородной вакансии, и слабо зависит от валентности

Таблица 2. Параметры электронной структуры оксида бария и композиций на его основе

№ пп	Состав, моль	$\Delta 1$, мэВ	$\Delta 2$, мэВ	ΔC_p , мэВ	e°	E_{V^-} , эВ	ΔE_g , эВ	R, отн. ед.	Z
1	BaO	25	64	45	1,39	1,35	1,75	1,0	+2
2	0,9BaO*0,1CaO	64	66	65	1,57	1,38	1,80	0,75	+2
3	0,9BaO*0,1Al ₂ O ₃	53	71	62	1,66	1,36	1,78	0,41	+3
4	0,9BaO*0,1W	56	79	68	1,44	1,38	1,77	0,47	+6
5	0,9BaO*0,1Sc ₂ O ₃	33	16	25	1,46	1,41	1,78	0,60	+3
6	2,5BaO*0,4CaO*Al ₂ O ₃	33	82	58	1,31	1,40	1,76	0,52	+2,7
7	2,5BaO*0,4CaO*SrO	45	45	45	1,64	1,39	1,79	0,86	+2

легирующего элемента. Чтобы понять особое положение скандия на рис.10, отметим следующее.

При образовании в кристаллической решетке оксида бария вакансии атомы из первой координационной сферы смещаются в стороны вакансии на расстояние до 12% в зависимости от типа кристаллической решетки, а атомы из второй координационной сферы – в противоположную сторону до 3% [21]. Можно предположить, что легирующие элементы (кроме скандия) располагаются в первой координационной сфере вокруг вакансии, а скандий – во второй. Поэтому его влияние на величину расщепления электронного уровня будет меньше, чем других легирующих элементов, например, алюминия с той же валентностью, что и у скандия. В то же время по мере увеличения расстояния до легирующего элемента (во второй координационной сфере оно в 2-3 раза больше, чем в первой) существенно возрастает дипольный момент системы "вакансия – легирующий элемент". При локализации такой системы вблизи поверхности оксида может заметно снизиться величина искривления зон у поверхности с соответствующим уменьшением работы выхода, что и наблюдается в катодных материалах, содержащих оксид скандия [22].

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые методы

При внедрении в оксид бария ионов алюминия или скандия могут измениться параметр кристаллической структуры и пики в рентгеновских спектрах. Данные эффекты можно зарегистрировать методом рентгеноструктурного анализа высокого разрешения – с использованием внутреннего эталона,

например, германия, параметры решетки которого известны с высокой точностью. Использование методик высокого разрешения позволит определить пределы растворимости элементов в оксиде бария.

Фотоэлектронные методы

При легировании оксида бария (валентность бария +2) алюминием или скандием (валентность каждого +3) возможно изменение не только степени окисления бария в оксиде, но и плотности поверхностных состояний, что окажет влияние на искривление зон вблизи поверхности оксида, а значит, изменится работа выхода оксида. Данные эффекты

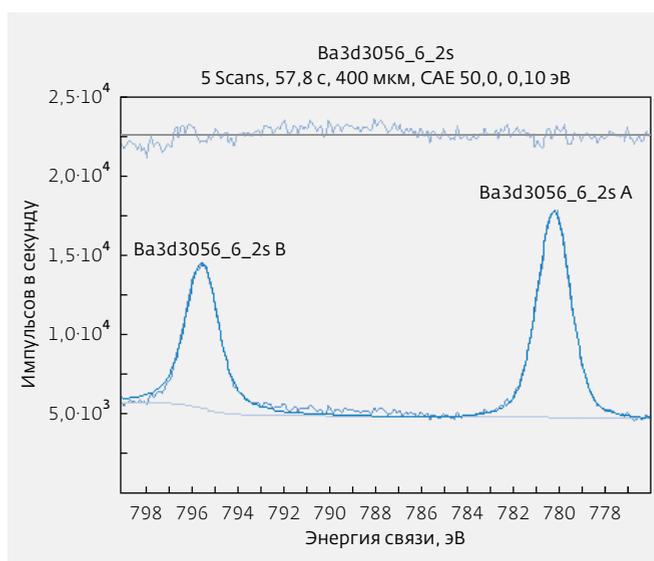


Рис.11. Электронный спектр катодного материала "губка W + 2,5BaO*0,4CaO*Al₂O₃"

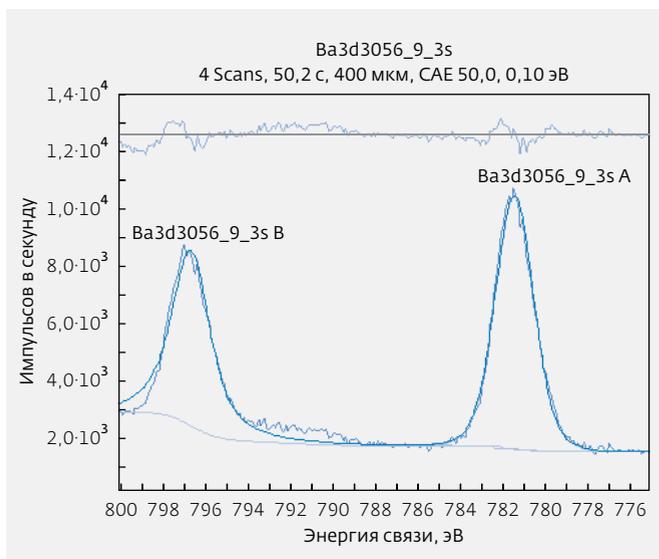


Рис.12. Электронный спектр катодного материала "губка W + 2,5BaO*0,4CaO*Al₂O₃ + 5%Sc₂O₃"

можно исследовать методом фотоэлектронной спектроскопии, например, ЭСХА, что позволит определить структуру глубоких электронных уровней и электронных уровней в запрещенной зоне оксида бария, а также структуру поверхностных состояний оксида бария, в том числе легированного.

На рис.11 и 12 приведены результаты наших исследований структуры электронных уровней M_{IV} и M_V бария в составе стандартного металлопористого катодного материала в двух сочетаниях: "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, внешний вид которого показан на рис.13. В табл.3 указаны значения положений пиков в электронных спектрах E и значения полуширины пиков на половине их высоты ΔE.



Рис.13. Внешний вид электронного спектрометра высокого разрешения

Из литературы известно, что полуширина пиков глубоких электронных уровней с учетом приборного расширения пиков на спектрометре высокого разрешения не превышает 0,6 эВ. Результаты, представленные на рис.11, 12 и в табл.3, показывают, что пики в электронных спектрах могут быть разложены на несколько более узких пиков, которых в скандатном катодном материале больше, чем в обычном катодном материале без оксида скандия. Это подтверждает наше предположение о влиянии алюминия, растворенного в оксиде бария, на степень его окисления и еще большем влиянии растворенного оксида скандия на степень окисления бария в оксиде.

Проведенные аналитические исследования позволили сформулировать научную гипотезу о механизме влияния скандия в составе катодного

Таблица 3. Параметры электронных спектров катодных материалов

Состав материала	Электронный уровень			
	M _{IV}		M _V	
	E, эВ	ΔE, эВ	E, эВ	Δ, 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

материала на его термоэмиссионные свойства. 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.

Как показали экспериментальные исследования, выполненные методом оптической и электронной спектроскопии высокого разрешения, при наличии в составе катодного материала оксида скандия происходит расширение глубоких электронных уровней бария в оксиде бария. Это свидетельствует о преобразовании бария в присутствии легирующих ионов скандия в состояние с более широким спектром степеней окисления по сравнению со степенями окисления бария при наличии ионов алюминия. Данное обстоятельство позволяет прогнозировать более высокую растворимость скандия в оксиде бария по сравнению с алюминием, что и способствует формированию катионных вакансий и донорных поверхностных состояний в оксиде бария.

Новые данные о механизме работы скандатных катодов, полученные в результате выполненных исследований, помогут оптимизировать состав и технологию изготовления катодных систем для СВЧ-приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gartner G., Geintter P., Ritz A.** Appl. Surf. Sci. 111, 1997, p. 11-17.
2. **Gartner G., Geintter P., Lydtin H.** ITC-Fachbericht 132. Vakuumelektronik Displays, 1995, p. 35-40.
3. **Thomas R., Gibson J., Haas G., Abrams R.** IEEE Trans. Electron Devices 37 (3), 1990, p. 850-861.
4. **Oostrom A., Augustus L.** Appl. Surf. Sci. 2 (2) (1979). P. 173-186.
5. **Stratum A., Os J., Blatter J., Zalm P.** Barium-Aluminum-Scandate Dispenser Cathode, US-Patent 4007393, granted 8-2-1977, priority 21-2-1975.
6. **Taguchi S., Aida T., Yamamoto S.** IEEE Trans. Electron Devices 31 (7), 1984, p. 900-903.
7. **Hasker J., Crombeen I.** IEEE Trans. Electron Devices 37 (12), 1990, p. 2589-2594.
8. **Hasker J., Esdonk J., Crombeen J.** Appl. Surf. Sci. 26, 1986, p. 173-195.
9. **Yamamoto S., Sasaki S., Taguchi S., Watanabe I., Koganczawa N.** Appl. Surf. Sci. 33-34, 1988, p. 1200-1207.
10. **Yamamoto S., Taguchi S., Aida T., Kawase S.** Appl. Surf. Sci. 17, 1984, p. 517-529.
11. **Yamamoto S., Watanabe I., Taguchi S., Sasaki S., Yaguchi T.** Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1989, p. 490-494.
12. **Gartner G., Janiel P., Crombeen J., Hasker J.** Vacuum Microelectron. IOP Conf. Ser. 99, 1989, p. 25-28.
13. **Дэвисон С., Левин Дж.** Поверхностные (Тамбовские) состояния. – М.: Мир, 1973.
14. **Капустин В.** 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.** Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария. – Изв. АН СССР, Сер. Физ., 1991, т. 55, № 12, с. 2455-2458.
16. **Капустин В.** Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов. – Перспективные материалы, 2000, № 2, с. 5-17.
17. **Мотт Н., Дэвис Э.** Электронные процессы в некристаллических веществах / Пер. с англ. – М.: Мир. Том 1, 1982, 368 с.
18. **Лившиц И., Гредескул С., Пастур Л.** Введение в теорию неупорядоченных систем. – М.: Наука, 1982, 358 с.
19. **Schoenbeck L.** 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, p. 118.
20. **Маделунг О.** Физика твердого тела. Локализованные состояния / Пер с нем. – М.: Наука, 1985, 184 с.
21. **Лазарев В., Соболев В., Шаплыгин И.** Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983, 240 с.
22. Физико-химические свойства оксидов. Справочник / Под ред. Самсонова Г.В. – М.: Металлургия, 1969, 456 с.
23. **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, Vol. 46, №. 3, 2005, p. 643-650.
24. **Смирнов А.** Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979, 368 с.
25. **Gartner G., Geintter P., Ritz A.** Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD. Appl. Surf. Sci., № 111, 1997, p. 11-17.

