

Физический механизм работы осмированных катодов СВЧ приборов

В. И. Капустин, И. П. Ли, С. О. Москаленко, А. В. Шуманов,
Р. Р. Залялиев, Н. Е. Кожевникова

Определены электронная структура и физикохимия осмированного катода, изучен физический механизм влияния осмия на электронную структуру и эмиссионные свойства металлопористого катода. Исследования проведены методами оптической спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Эмиссионные свойства традиционных металлопористых катодов определяются кислородными вакансиями в кристаллитах ВаО, при этом поверхностные кислородные вакансии формируют акцепторные поверхностные состояния, что сопровождается искривлением энергетических зон оксида вверх. В осмированных металлопористых катодах атомы осмия растворяются в кристаллитах ВаО и формируют на поверхности кристаллитов дополнительные донорные поверхностные состояния, что приводит к искривлению энергетических зон оксида вниз и, соответственно, к снижению величины работы выхода катодного материала.

Ключевые слова: металлопористые катоды, осмированные катоды, кислородные вакансии, СВЧ приборы, оксид бария.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-1-22-34

Введение

Металлопористые катоды (МПК), впервые предложенные еще в 50-е годы прошлого века, нашли широкое применение в различных типах мощных электровакуумных СВЧ приборов. Они позволяют получать плотность тока на катоде в режиме ограничения тока пространственным зарядом до 5 A/cm^2 в непрерывном режиме и до 100 A/cm^2 в импульсном режиме при рабочей температуре катода $1000 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ и долговечности в несколько тысяч часов. Для снижения величины работы выхода МПК и увеличения его срока службы на его поверхность наносят пленки металлов, относящихся к группе d-элементов, — прежде всего осмия, а также рутения, родия, иридия или их сплавов [1, 2]. Нанесение указанных пленок проводят по различным технологическим схемам, в частности с использованием ионно-плазменного напыления по схеме, приведенной на рис. 1. На рис. 1 обозначено: 1 — держатель катодов, 2 — держатель распыляемой мишени, обычно выполненный

из молибдена или вольфрама, 3 — распыляемая мишень из осмия, 4 — катоды, обеспечивающие ионизацию рабочего газа электронным пучком, 5 — магнитная система, 6 — осмируемые МПК, В и Е — напряженности магнитного и электрического

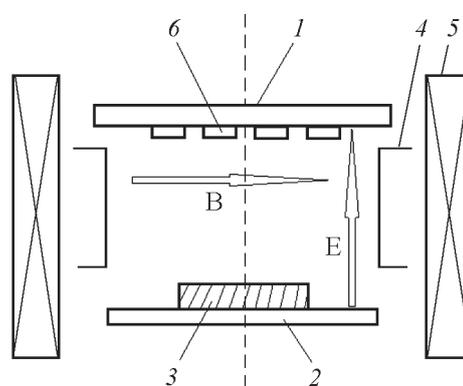


Рис. 1. Схема ионно-плазменного нанесения пленок осмия на поверхность МПК.

Fig. 1. Ionic-plasma deposition of Os film coating on MPC surface.

го полей. Перед нанесением пленок поверхность МПК предварительно очищают ионной бомбардировкой. Нанесение пленок осмия и очистку поверхности МПК проводят с использованием азота в качестве рабочего газа ионно-плазменного процесса. Направление электрического поля показано для режима очистки поверхности МПК. В режиме нанесения пленок осмия полярность приложенного напряжения изменяют на обратную.

Экспериментально при испытаниях катодов в СВЧ приборах установлено, что наиболее эффективными пленочными покрытиями МПК являются пленки осмия, нанесенные по схеме рис. 1, в которой распыляемая мишень 3 из осмия занимает 70–80 % площади поверхности держателя мишени 2, так что в процессе распыления на поверхности МПК формируется композиция из осмия и молибдена или вольфрама. Сравнительные исследования влияния пленки осмия или композиции осмия с молибденом или вольфрамом показали, что в случае пленки осмия с молибденом активирование катода протекает более воспроизводимо и долговечно, чем при напылении чистой пленки осмия.

Основным эмиссионно-активным компонентом МПК являются кристаллиты BaO, которые формируются в МПК на этапе изготовления и термического активирования катода. Эмиссионные свойства чистых кристаллитов BaO определяются кислородными вакансиями, формирующимися на поверхности оксида поверхностные состояния акцепторного типа, которые приводят к искривлению энергетических зон у поверхности оксида вверх [3, 4]. При этом концентрация вакансий в кристаллитах BaO после изготовления катода составляет $(2 - 6) \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и достигает величины $(3 - 5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ после активирования катода.

Ранее на примере оксидно-никелевого [5], металлопористого и скандатного [6], а также палладий-бариевого [7] катода было показано, что атомы компонентов катодов (Ca, Sr, Ni, W, Al, Sc, Pd) растворяются в кристаллитах BaO, что существенно влияет на электронную структуру кристаллитов BaO и, соответственно, на их эмиссионные свойства. При формировании электронной структуры кристаллитов BaO в многокомпонентных катодах основными факторами, определяющими характер этой структуры, являются размерный, валентный и электронный факторы легирующих элементов. Этими факторами являются: величина ионного радиуса легирующего элемента относительно ионного радиуса бария, величина максимальной валентности легирующего элемента относительно

валентности бария, структура верхней электронной оболочки легирующего элемента.

Цель данной работы — исследование электронной структуры и физикохимии осмированного катода и установление физического механизма влияния осмия на электронную структуру и эмиссионные свойства металлопористого катода.

Валентная зона

Двойные диаграммы состояния BaO, а также оксидов Ca, Al, Sc, W, Re, Os, Pd, Ni имеют эвтектический характер, в которых отсутствуют области взаимной растворимости оксидов, хотя нулевой растворимости других элементов в BaO принципиально не бывает. В работах [5–7] методами оптической спектроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) было показано влияние микропримесей Ca, Al, W, Sc, а также синергетический эффект влияния микропримесей Ca и Sr (микропримесей s и r-элементов) на электронную структуру кристаллитов BaO. Показано также влияние микропримесей Ni (валентность +2,1–2,2) и Sc (валентность +3), ионный радиус которых составляет 0,54 и 0,60 от ионного радиуса Ba, на сдвиг валентной зоны кристаллитов BaO и упорядочение кислородных вакансий в объеме кристаллитов. Данные исследования позволили выявить воздействие валентного и размерного факторов влияния микропримесей на электронную структуру BaO.

Такие компоненты катодных материалов, как Ni, W, Re, Pd, Os, являются типичными d-элементами с узкой d-зоной, расположенной на расстоянии $E_B = 0,0 - 6,0$ эВ относительно уровня Ферми соответствующего металла, что соизмеримо с шириной запрещенной зоны кристаллитов BaO. Поэтому можно ожидать, что при легировании кристаллитов BaO микропримесями d-элементов помимо валентного и размерного может проявиться третий — электронный фактор, влияния микропримесей на электронную структуру кристаллитов BaO.

Образцы материалов получали прессованием таблеток диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм из порошка карбоната бария (размер частиц 5 мкм) и порошков Pd, Os, Re (размер частиц 10–20 мкм), W (размер частиц 2–5 мкм), наноразмерного порошка Ni (размер частиц 80 нм), порошка Ni (размер частиц 10–20 мкм) с последующим спеканием в вакууме при температуре 1200 °С в течение 2 ч. В результате в материалах формировались кристаллиты BaO, легированные другими компонентами из фаз состава катода в пределах их максимально

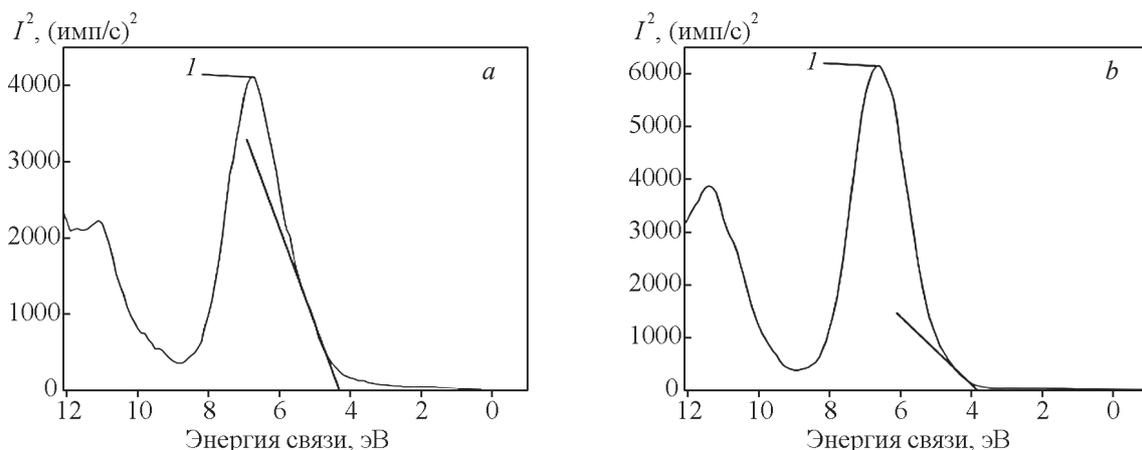


Рис. 2. Структура края валентной зоны BaO с микропримесями Os (a) и Pd (b) в координатах “энергия связи – квадрат интенсивности”.

Fig. 2. Structure of valence band border of BaO with micro impurities of Os (a) and Pd (b) in coordinates “band energy – square of intensity”.

возможной растворимости. Электронную структуру валентной зоны образцов исследовали с использованием спектрометра ThetaProbe фирмы ThermoScientific методом ЭСХА, шаг развертки спектров — 0,05 эВ. Обработку результатов проводили с использованием методик, описанных в работе [6].

На рис. 2 в качестве примера приведены структуры валентной зоны образца материала на основе карбоната бария, содержащего 10 масс. % порошка осмия (a) и 10 масс. % палладия (b) после вакуумного спекания. Так как плотность состояний у края валентной зоны оксида приближенно равна

$$N_V \propto \sqrt{|E_{VS} - E|}, \quad (1)$$

где E_{VS} — положение верха валентной зоны на поверхности оксида, то на рис. 2 спектры приведены в координатах “энергия связи – квадрат интенсивности”. Прямая, проведенная у правого края пика 1, позволяет определить величину E_{VS} .

В табл. 1 представлены значения величины $(E_F - E_{VS})$ для BaO, легированного микропримесями при совместном спекании порошка карбоната бария с порошками Os, Pd, Re (10 – 20 мкм), нанопорошком Ni (80 нм). В табл. 1 приведены некоторые параметры легирующих элементов — число d-электронов в атомах, энергия связи d-электронов E_B в чистых металлах, максимальная валентность элемента, ионный радиус элемента R_i относительно ионного радиуса бария R_{Ba} , а также указанные

Таблица 1

Параметры валентной зоны оксида бария с микропримесями d-элементов

Table 1

Параметр	Чистый BaO	Легирующие элементы						
		Ca	W	Re	Ni	Pd	Os	
Размер частиц порошка, мкм	5	5	2 – 5	10 – 20	10 – 20	0,08	10 – 20	10 – 20
Число d-электронов	—	—	4	5	8	10	6	
E_B , эВ, в металле	—	—	6,0	4,0	4,0	1,0	0,0	
Максимальная валентность	+2	+2	+6	+7	+2,1 – 2,2	+4	+8	
R_i/R_{Ba}	1,0	0,76	0,48	0,38	0,54	0,47	0,48	
$E_F - E_{VS}$, эВ	2,70	2,75	3,05	3,45	3,18	4,03	3,83	4,30
Искривление зон у поверхности	Вверх				Нет	Вверх	Вниз	

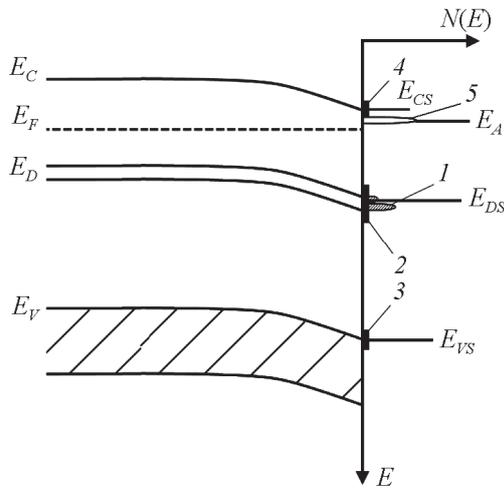


Рис. 3. Модель электронной структуры оксида бария, содержащего кислородные вакансии и микропримеси d-элементов.

Fig. 3. Model of BaO electron structure with oxygen vacancies and micro impurities of d-elements.

параметры для образцов, полученных спеканием карбоната бария с порошком W (2 – 5 мкм), порошком Ni (10 – 20 мкм), порошком карбоната кальция (5 мкм) [5 – 7].

На рис. 3 приведена модель электронной структуры оксида бария, содержащего кислородные вакансии и микропримеси d-элементов. Обозначения: E_C , E_D , E_V — соответственно положение низа зоны проводимости, уровня кислородных вакансий и верха валентной зоны в объеме; E_F — уровень Ферми; I — плотность состояний уровня вакансий в объеме, который расщепляется на две подзоны из-за их неупорядоченного пространственного расположения в кристаллитах [3 – 6]; 2 — плотность акцепторных состояний на поверхности, обусловленная поверхностными кислородными вакансиями; 3 и 4 — плотность собственных поверхностных состояний оксида; 5 — плотность донорных поверхностных состояний, обусловленных микропримесями d-элементов на поверхности; E_{CS} , E_{VS} , E_{DS} , E_A — положение уровней и состояний на поверхности. Отметим, что величина E_B не равна величине E_A , но, очевидно, эти параметры пропорциональны друг другу. Кроме того, при отсутствии поверхностных состояний 5 , связанных с атомами d-элементов на поверхности, энергетические зоны в соответствии с [3, 4] будут искривлены вверх.

Величина работы выхода оксида с широкой запрещенной зоной ϕ равна

$$\phi = \chi + \psi + V, \quad (2)$$

где $\chi = 0,80$ эВ — электронное сродство BaO, $V = E_C - E_{CS}$ — величина искривления зон у поверхности оксида, ψ — внутренняя работа выхода, равная

$$\psi = \frac{\Delta E_g}{2} + kT \ln \left[\frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{N_D \hbar^3} \right]. \quad (3)$$

В соотношении (3): \hbar — постоянная Планка, m — масса электрона, T — температура, k — постоянная Больцмана, $\Delta E_g = E_C - E_D$, N_D — концентрация кислородных вакансий в объеме оксида. Так как ширина запрещенной зоны оксида бария равна $E_C - E_V = 4,71$ эВ [6], то при концентрации вакансий $N_D = (2 - 6) \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, то есть после изготовления катода, но до его активирования, и при комнатной температуре $T = 300$ К величина

$$E_F - E_V = (E_C - E_V) - \psi = 4,03 \text{ эВ} \quad (4)$$

в объеме оксида в соответствии с выражением (3). С учетом величины $(E_F - E_{VS})$, для различных легирующих примесей, для некоторых микропримесей в BaO при комнатной температуре имеет место изгиб зон у поверхности вверх, а для некоторых микропримесей — изгиб зон вниз (табл. 1). Отметим, что с ростом концентрации кислородных вакансий, то есть при активировании катода, и с ростом температуры величина ψ в соответствии с (3) уменьшается, а величина $(E_F - E_V)$ — растет.

Уровни кислородных вакансий

Структуру уровней кислородных вакансий в образцах BaO, легированного микропримесями при совместном спекании порошка карбоната бария с порошками Os, Pd, Re, Ni, исследовали методом оптической спектроскопии по методике, детально описанной в работе [5]. Параметры электронного уровня кислородных вакансий в оксиде бария, легированного d-элементами, в сравнении с параметрами уровня кислородных вакансий оксида бария, легированного s-элементами (кальцием и магнием), приведены в табл. 2. В табл. 2 приведены значения расщепления уровня вакансий Δ , эффективного заряда вакансий e^*/e , эффективной массы электронов на уровне кислородных вакансий m^*/m , а также величин относительного ионного радиуса и максимальной валентности легирующих элементов. В соответствии с [5], величину эффективного заряда кислородных вакансий определяли по параметрам относительной площади подзоны 1 на рис. 3, а величину эффективной массы электронов — по величине расщепления уровня вакансий. При этом основным параметром, характеризующим влияние легирующих элементов на параметры

Таблица 2

Параметры уровня кислородных вакансий оксида бария с микропримесями d-элементов

Table 2

Parameters of oxygen vacancies level in BaO with d-elements micro impurities

Параметр	Чистый BaO	Легирующие элементы						
		Ca	Mg	W	Re	Ni	Pd	Os
R/R_{Ba}	1,0	0,76	0,54	0,48	0,38	0,54	0,47	0,48
Максимальная валентность	+2	+2	+2	+6	+7	+2,2	+4	+8
Расщепление уровня, Δ , мэВ	45	65	65	68	55	45	40	68
Эффективный заряд, e^*/e	1,39	1,57	1,88	1,44	1,66	1,77	1,57	1,72
Эффективная масса, m^*/m , 10^4	4,68	6,76	6,76	7,07	5,72	4,68	4,16	7,07

Таблица 3

Параметры $3d_{5/2}$ электронного уровня бария в BaO, легированном Os

Table 3

Parameters of $3d_{5/2}$ electron level in BaO with Os micro impurities

№ пика	Положение, эВ	Ширина, эВ	Интенсивность, имп./с	Химическая связь
1	779,75	1,71	895	$Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$
2	780,98	1,73	3141	$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$
3	782,00	1,76	7174	$BaO_{(1-x)}$
4	782,65	1,76	1773	$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Os_y$
5	783,27	1,87	590	$BaCO_3$

электронной структуры оксида бария, является величина расщепления уровня кислородных вакансий, характеризующая возможное упорядочение пространственного распределения кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария: увеличение расщепления отражает рост степени беспорядка, уменьшение расщепления — снижение степени беспорядка, то есть упорядочение вакансий.

Из табл. 2 следует, что упорядочение кислородных вакансий имеет место при легировании кристаллитов оксида бария никелем и палладием и, в определенной мере, рением. Эффект упорядочения при легировании оксида бария d-элементами зависит не только от ионного радиуса легирующего элемента, но и от величины его максимальной валентности и проявляется для легирующих элементов, у которых уровни d-электронов расположены не слишком глубоко относительно уровня Ферми для чистых легирующих металлов — на “глубине” не более 4,0 эВ.

Химические состояния элементов

Химические состояния элементов в осмированном катоде исследовали на образцах материалов двух типов. Первый изготовлен спеканием

карбоната бария с 10 % порошка осмия при температуре 1200 °С в вакууме в течение 2 ч и предназначен для исследования влияния микропримесей осмия в кристаллитах BaO на химические состояния бария. Второй представлял собой образец металлопористого катода, на который была напылена

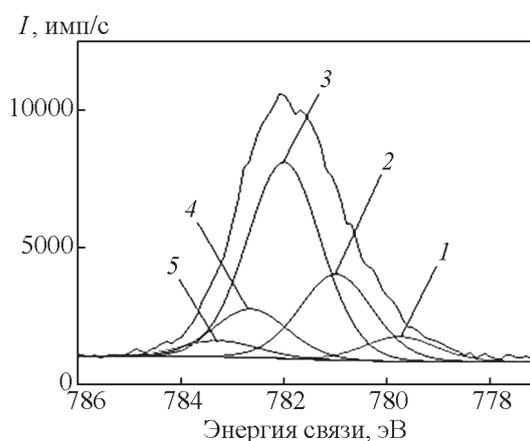


Рис. 4. Структура $3d_{5/2}$ электронного уровня бария в BaO, легированном Os.

Fig. 4. Structure of $3d_{5/2}$ BaO electron level with Os impurities.

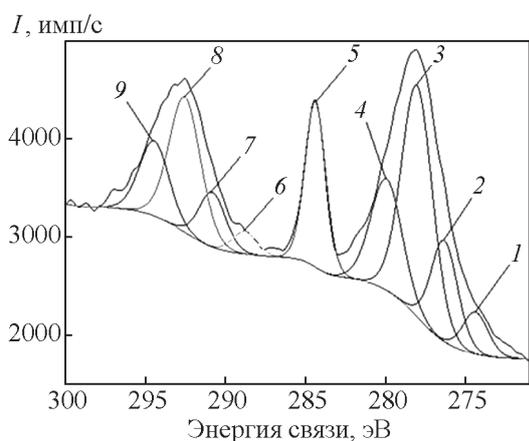


Рис. 5. Структура $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронных уровней осмия в осмированном МПК.

Fig. 5. Structure of $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ Os electron level in MPC with osmium.

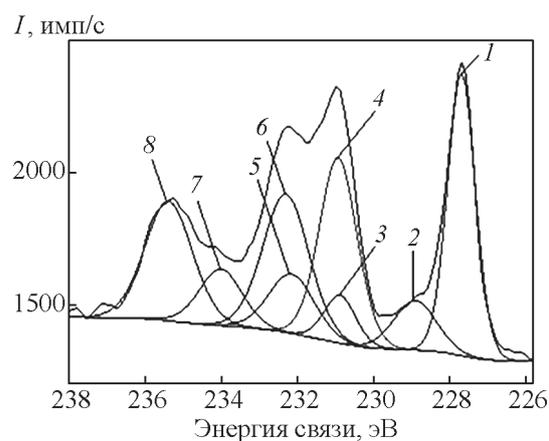


Рис. 6. Структура $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронных уровней молибдена в осмированном МПК.

Fig. 6. Structure of $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ Mo electron level in MPC with osmium.

Таблица 4

Параметры электронных уровней осмия в осмированном МПК

№ пика	Положение, эВ	Ширина, эВ	Интенсивность, имп./с	Химическая связь
1	274,37	1,92	429	$\text{Mo}_2\text{Os} - 3d_{5/2}$
2	276,31	2,02	1035	$\text{Os} - 3d_{5/2}$
3	278,02	2,37	2363	$\text{OsO}_2 - 3d_{5/2}$
4	279,92	2,40	1137	$\text{OsO}_4 - 3d_{5/2}$
5	284,36	1,57	1691	$\text{C} - s_{1/2}$
6	288,80	1,81	228	$\text{Mo}_2\text{Os} - 3d_{3/2}$
7	290,80	2,02	560	$\text{Os} - 3d_{3/2}$
8	292,51	2,41	1382	$\text{OsO}_2 - 3d_{3/2}$
9	294,43	2,26	766	$\text{OsO}_4 - 3d_{3/2}$

Table 4

Electron level Os parameters in MPC with osmium

Таблица 5

Параметры электронных уровней молибдена в осмированном МПК

№ пика	Положение, эВ	Ширина, эВ	Интенсивность, счет/с	Химическая связь
1	227,69	0,89	1074	$\text{Mo} - 3d_{5/2}$
2	228,90	1,35	184	$\text{Mo}_2\text{Os} - 3d_{5/2}$
3	230,88	1,00	182	$\text{Mo}_2\text{C} - 3d_{5/2}$
4	230,93	1,21	703	$\text{Mo} - 3d_{3/2}$
5	232,16	1,46	225	$\text{Mo}_2\text{Os} - 3d_{3/2}$
6	232,30	1,48	526	$\text{MoO}_3 - 3d_{5/2}$
7	234,02	1,36	215	$\text{Mo}_2\text{C} - 3d_{3/2}$
8	235,39	1,54	453	$\text{MoO}_3 - 3d_{3/2}$

Table 5

Electron level Mo parameters in MPC with osmium

пленка осмия толщиной 0,3 мкм по технологической схеме рис. 1, в которой распыляемая мишень 3 из осмия занимала 80 % площади поверхности держателя мишени 2, и предназначался для исследования химического состояния осмия и молибдена в осмированном катоде. При расшифровке химических состояний элементов были учтены значения их сродства к электрону, равные для бария 0,0 эВ, молибдена — 0,75 эВ, осмия — 1,10 эВ, углерода — 1,27 эВ, кислорода — 1,46 эВ.

На рис. 4 приведена структура $3d_{5/2}$ электронного уровня бария в образце первого типа, а в табл. 3 — его расшифровка. Как видно из табл. 3, при взаимодействии карбоната бария с осмием формируются кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии, и кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии и растворенные в кристаллитах примесные атомы осмия.

Химические состояния осмия в осмированном МПК были исследованы на образце материала второго типа. На рис. 5 приведена структура $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронных уровней осмия в спектре ЭСХА, а в табл. 4 — их расшифровка. Отметим, что глубина анализа материала методом ЭСХА для осмия и молибдена составляет примерно 5 нм. Как видно из табл. 4, в осмированном катоде осмий находится в виде свободного осмия поверхность которого частично окислена до оксидов осмия, а также в виде интерметаллида Mo_2Os , что соответствует диаграмме состояния данной двойной системы. На поверхности образца материала также присутствует и углерод от паров масла диффузионного масляного насоса. На рис. 6 приведена структура $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронных уровней молибдена в спектре ЭСХА осмированного катода, а в табл. 5 — их расшифровка. Как видно из табл. 5, в осмированном катоде молибден находится в виде свободного молибдена, а также в виде оксида молибдена, карбида молибдена и интерметаллида Mo_2Os .

Концентрация кислородных вакансий

Влияние осмия на величину концентрации кислородных вакансий в осмированных катодах изучали методом характеристических потерь энергии электронов на примере модельного материала — карбоната бария, содержащего 10 масс. % осмия и отожженного в вакууме при температуре 1200 °С в течение 2 ч. На рис. 7 приведена первая производная спектра характеристических потерь энергии электронов с энергией 1000 эВ, который разложен на гауссовы пики характеристических потерь энергии с использованием стандартного пакета про-

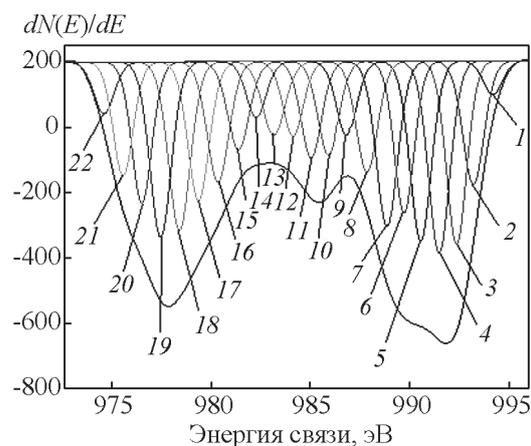


Рис. 7. Первая производная спектра характеристических потерь энергии электронов.

Fig. 7. The first derivative of the characteristic electron energy loses spectrum.

грамм спектрометра. Ширина пиков на половине высоты составляет 1,20 – 1,30 эВ.

Характеристические потери в образце материала обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазменных колебаний электронов в зонах проводимости кристаллитов фаз Os и оксида OsO_2 , имеющего металлический тип проводимости, а также объемных и поверхностных плазменных колебаний электронов на уровнях кислородных вакансий в кристаллитах фаз $BaO_{(1-x)}$ и фазы $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Os_y$. При этом потери энергии электронов в каждой фазе в общем случае можно представить в виде [8]

$$\Delta E = n_1 \Delta E_V + n_2 \Delta E_S, \quad (5)$$

где n_1 и n_2 — целые числа, а ΔE_V и ΔE_S соответственно энергии объемных и поверхностных плазмонов, равные для оксидных фаз

$$\Delta E_V = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_D}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (6)$$

$$\Delta E_S = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_S}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (7)$$

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_D — объемная концентрация кислородных вакансий, N_S — поверхностная концентрация кислородных вакансий.

Для фаз Os и OsO_2 , имеющих металлический тип проводимости, соотношения (6) и (7) напрямую

Таблица 6

Таблица расшифровки спектра характеристических потерь

Table 6

The decipher table of characteristic loses spectrum

№	Энергия потерь, эВ	BaO _(1-x)		OsO ₂		Os		Ba _(1-y) O _(1-x) Os _y		Интенсивность, отн.ед.
		Ряд 1	Ряд 2	Ряд 3	Ряд 4	Ряд 5	Ряд 6	Ряд 7	Ряд 8	
—	0,00	0s		0s		0s		0s		
1	5,80	1s								104
2	6,78			1s						382
3	7,63					1s				567
4	8,51		0s+1v					1s		594
5	9,44				0s+1v					555
6	10,27						0s+1v			469
7	11,14	2s								510
8	12,15								0s+1v	342
9	13,18			2s						229
10	14,09		1s+1v							289
11	14,96					2s				298
12	15,87							2s		231
13	16,85				1s+1v					228
14	17,73	3s								173
15	18,63						1s+1v			272
16	19,66		2s+1v							371
17	20,63			3s						429
18	21,60								1s+1v	519
19	22,54					3s				541
20	23,49	4s			2s+1v					436
21	24,44							3s		351
22	25,40		3s+1v							161

Таблица 7

Концентрация кислородных вакансий в фазах системы BaO + Os

Table 7

The concentration of oxygen vacancies in phases of BaO + Os

Параметр	Фаза			
	BaO _(1-x)	Ba _(1-y) O _(1-x) Os _y	OsO ₂	Os
ΔE_S , эВ	5,76	8,76	6,75	7,54
ΔE_V , эВ	8,48	12,15	9,84	10,68
N_S , м ⁻³	$2,33 \cdot 10^{25}$	$5,33 \cdot 10^{25}$	$6,62 \cdot 10^{28}$	$8,26 \cdot 10^{28}$
N_D , м ⁻³	$5,06 \cdot 10^{25}$	$10,30 \cdot 10^{25}$	$7,02 \cdot 10^{28}$	$8,28 \cdot 10^{28}$
N_S/N_D	0,46	0,52	0,94	1,00

неприменимы. Однако в рамках одноэлектронной модели электронных состояний в металлах рассмотрение плазменных колебаний приводит к этим же соотношениям [8], если формально положить $\epsilon = 1$, $e^*/e=1$, $m^*/m = 1$. В табл. 6 приведена схема расшифровки спектра, приведенного на рис. 7. Индексом

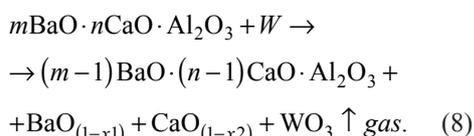
“v” обозначен объемный плазмон, индексом “s” — поверхностный.

Для каждой регистрируемой фазы в табл. 6 в соответствии с соотношениями (5) – (7) выделяются два ряда плазменных потерь, для которых были определены электронные концентрации в фазах

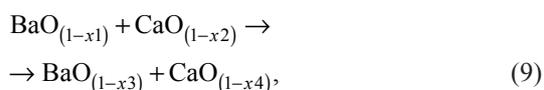
Os и OsO₂ и концентрации кислородных вакансий в фазах BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Os_y. Их значения приведены в табл. 7. При расчете концентрации электронов в фазах BaO_(1-x) и Ba_(1-y)O_(1-x)Os_y значения эффективного заряда и эффективной массы электронов были взяты из табл. 2, а для фаз Os и OsO₂ — как для свободных электронов. Также в табл. 7 приведены значения параметра N_S/N_D для каждой фазы, который характеризует степень обогащения или обеднения поверхности кислородными вакансиями относительно объема фазы.

Физикохимия осмированных МПК

В металлопористых катодах образование кристаллитов оксида бария на этапе изготовления и активирования катода может происходить только в результате взаимодействия алюминатов бария-кальция с вольфрамом по реакции



Протекание данной реакции возможно исключительно из-за того, что оксид вольфрама обладает заметной летучестью при температуре выше 500 °С, что сдвигает реакцию (8) вправо. Параллельно с формированием кристаллитов оксида бария, содержащего кислородные вакансии, в МПК в результате протекания реакции (8) могут формироваться и кристаллиты оксида кальция, также содержащие кислородные вакансии. При этом на этапе срока службы катода может иметь место обмен кислородом между кристаллитами оксида бария и кальция по реакции

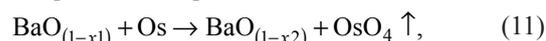


где $(x1 + x2) = (x3 + x4)$, $x3 > x1$, $x4 < x2$. Протекание данного процесса обусловлено тем, что значения свободной энергии образования оксида кальция выше, чем оксида бария.

На этапе срока службы катода образование новых кристаллитов оксида бария на границах контакта алюмината бария – кальция и вольфрама происходит в соответствии с реакцией (8), но с меньшей скоростью, чем на этапе активирования катода из-за более низкой температуры катода. Рост размеров и числа кристаллитов BaO ограничивается образованием “запирающей” прослойки в виде соединений Ba₃WO₆, Ba₂WO₅, BaWO₄, формирующейся на границе зерен BaO в результате их взаимодействия с парами WO₃, поступающими из объема катода в его приповерхностную область, по реакции



В осмированных катодах формирование кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария может протекать по реакции



где $x2 > x1$, с образованием оксида осмия, летучего при температуре выше 130 °С, и с формированием в кристаллитах оксида бария дополнительной концентрации кислородных вакансий.

В табл. 8 приведена обобщенная схема влияния, а также отмечена двойственная роль осмия на электронную структуру кристаллитов оксида бария — формирование кислородных вакансий в объеме кристаллитов и образование донорных центров на поверхности кристаллитов.

Обсуждение результатов

Физико-химический механизм влияния пленок на поверхности металлопористого катода на его свойства — взаимодействие материала пленок с кристаллитами оксида бария с образованием в

Таблица 8

Схема влияния микропримесей в BaO на физико-химию МПК

Table 8

The influence of micro impurities in BaO on the physical chemistry of MPC

Компонент	Схема влияния	Реакция
W	Формирование кристаллитов BaO и кислородных вакансий в BaO	$\text{BaO} + \text{W} \rightarrow \text{BaO}_{(1-x)} + \text{WO}_3 \uparrow$
CaO	Поддержание концентрации кислородных вакансий в BaO	$\text{BaO} + \text{CaO}_{(1-x)} \rightarrow \text{BaO}_{(1-x)} + \text{CaO}$
Os	Формирование кислородных вакансий в BaO	$\text{BaO} + \text{Os} \rightarrow \text{BaO}_{(1-x)} + \text{OsO}_4 \uparrow$
Os	Формирование донорных центров на поверхности BaO	$\text{BaO} + \text{Os} \rightarrow \text{BaO}_{(1-y)}\text{O}_{(1-x)}\text{Os}_y$
WO ₃	Формирование запорного слоя	$n\text{BaO} + \text{WO}_3 \rightarrow n\text{BaO} \cdot \text{WO}_3$

кристаллитах кислородных вакансий и легирование кристаллитов оксида бария атомами материала пленок. В качестве эффективных материалов пленок обычно используют осмий, рений и рутений. Однако температура кипения OsO_4 составляет $130\text{ }^\circ\text{C}$, RuO_4 — $105\text{ }^\circ\text{C}$, Re_2O_7 — $360\text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Поэтому в чистом виде такие пленочные активаторы, как осмий, рутений, рений, не могут обеспечить долговременное воздействие на катод в течение всего его срока службы.

Диаграмма двойной системы $Re - Rh$ имеет перитектический характер с широкими областями твердых растворов и двухфазной областью, диаграммы $Re - Ru$ и $Re - Os$ — непрерывные твердые растворы [10]. Диаграмма двойной системы $Os - Rh$ имеет перитектический характер, диаграмма $Os - Ru$ — непрерывные твердые растворы [11]. Поэтому сплавы таких типов также не могут обеспечить долговременный характер активирования катодов, так как осмий, рутений, рений, родий связаны в указанных сплавах слабой связью в виде соответствующих твердых растворов.

Наиболее эффективным методом применения активирующих покрытий является использование интерметаллидов, например, $Os - W$ или $Os - Mo$, в которых при определенном соотношении компонентов осмий связан в виде интерметаллида, что обеспечивает долговременное воздействие осмия на формирование в кристаллитах оксида бария кислородных вакансий и легирование кристаллитов атомами осмия. Действительно, в системе $Os - W$ существует один интерметаллид, в системе $Os - Mo$ — два интерметаллида [11], поэтому данная система при практическом использовании менее чувствительна к вариациям относительного содержания компонентов. Аналогичным образом, эффективным является использование интерметаллидов на основе сплавов рутения с вольфрамом или молибденом. В системе $Ru - W$ [10] существует одна промежуточная фаза Ru_2W_3 (σ фаза), которая при температуре $1667\text{ }^\circ\text{C}$ распадается по

эвтектоидной реакции на рутений и вольфрам, при этом вольфрам и рутений обладают значительной взаимной растворимостью. В системе $Ru - Mo$ [11] также существует одна промежуточная σ фаза, которая соответствует формуле Mo_5Ru_3 , и твердые растворы на основе молибдена и рутения с широкими областями существования.

Таким образом, наиболее эффективно в качестве пленочного покрытия МПК применение системы осмий — молибден, в которой имеется два интерметаллида, существующие в интервале температур от комнатной до $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Второй по эффективности является система осмий — вольфрам, в которой имеется интерметаллид с широкими областями существования по концентрации компонентов и температуре. Третьей по эффективности является система рутений — молибден, в которой имеется интерметаллид с областью существования от комнатной температуры до $1900\text{ }^\circ\text{C}$.

Формирование в катодных материалах кристаллитов оксида бария, а также формирование в указанных кристаллитах поверхностных и объемных кислородных вакансий определяется прежде всего термодинамикой взаимодействия металлической фазы материала и барий-содержащей фазы, а также размерным, электронным и валентным факторами микропримесей в кристаллитах оксида бария. Указанные процессы обычно протекают в две стадии — на этапе спекания катодного материала, параметры которого не сильно различаются для разных типов материалов, и на этапе активирования катода, параметры которого индивидуальны для различных типов катодных материалов. В качестве иллюстрации индивидуальных особенностей различных типов катодных материалов в табл. 9 приведены значения объемной концентрации кислородных вакансий N_D и отношения поверхностной и объемной концентрации вакансий N_S/N_D для некоторых типов катодных материалов после этапа изготовления материала путем смешения компонентов и вакуумного спекания. Сравнение данных

Таблица 9

Концентрация кислородных вакансий в кристаллитах BaO в различных типах катодов

Table 9

The concentration of oxygen vacancies in BaO crystallites in a different cathode's types

Тип катодного материала	$N_D, \text{ м}^{-3}$	N_S/N_D
$W + 2,5 \text{ BaO} \cdot 0,4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [6]	$6,0 \cdot 10^{25}$	0,62
$W + 2,5 \text{ BaO} \cdot 0,4 \text{ CaO} \cdot 0,74 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ [6]	$3,7 \cdot 10^{25}$	1,05
$\text{Pd}_5\text{Ba} + \text{Pd}$ [7]	$(1,8 - 1,9) \cdot 10^{25}$	0,82 – 0,96
$\text{BaCO}_3 + \text{Os}$	$(5,0 - 10) \cdot 10^{25}$	0,46 – 0,52

табл. 9 показывает, что в осмированном катоде после его изготовления и даже до этапа активирования катода объемная концентрация вакансий выше, а относительная поверхностная концентрация ниже, чем в других типах катодных материалов. В соответствии с теоретическими представлениями [3, 4] это и сопровождается снижением работы выхода осмированного катода по сравнению с другими типами катодных материалов.

Выводы

Эмиссионно-активным компонентом всех металлопористых катодов являются кристаллиты ВаО, содержащие кислородные вакансии и атомы примесей из состава фаз катодного материала. Такие кристаллиты формируются в результате взаимодействия эмиссионно-активного вещества катода (алюминатов бария-кальция) и металлических фаз катода (металлической матрицы, металлических пленок).

При формировании электронной структуры кристаллитов ВаО в многокомпонентных материалах основными факторами, определяющими характер этой структуры, являются валентный, размерный и электронный факторы, при этом особый характер влияния имеет место при легировании кристаллитов оксида бария d-элементами. В катодных материалах реализуются два основных механизма формирования электронной структуры кристаллитов ВаО при легировании их микропримесями других элементов, что и обеспечивает снижение величины работы выхода кристаллитов:

— сочетание валентного и размерного факторов, на который частично накладывается и электронный фактор, что проявляется в скандатных катодах, так как скандий также относится к группе d-элементов;

— сочетание валентного и электронного факторов, что проявляется в осмированных катодах, так как осмий является представителем d-элементов с неглубоким залеганием уровня d-электронов.

3. Полученные экспериментальные результаты позволяют сформулировать следующий механизм влияния микропримесей d-элементов на электронную структуру кристаллитов ВаО из состава катодов СВЧ приборов:

— кислородные вакансии в кристаллитах ВаО формируют на поверхности кристаллитов ВаО поверхностные состояния акцепторного типа, которые приводят к изгибу электронных зон у поверхности оксида вверх и, соответственно, к увеличению работы выхода;

— микропримеси d-элементов в кристаллитах ВаО, валентность которых больше +2, формируют на поверхности кристаллитов ВаО дополнительные поверхностные состояния донорного типа. В зависимости от положения энергии этих донорных состояний относительно положения акцепторных состояний кислородных вакансий, а также от величины поверхностной плотности d-элементов и величины поверхностной плотности кислородных вакансий, акцепторные поверхностные состояния могут заполняться электронами с указанных поверхностных донорных состояний, а не с состояний в объеме оксида. Это может привести к изменению величины и знака поверхностного заряда оксида, то есть к изменению величины и направления искривления зон у поверхности оксида и к уменьшению его работы выхода. Данный эффект особенно наглядно проявляется при легировании кристаллитов оксида бария осмием;

— использование нанопорошка d-элемента для легирования кристаллитов оксида бария позволяет эффективно повысить поверхностную плотность d-элементов в кристаллитах ВаО.

— эффект упорядочения кислородных вакансий в объеме ВаО при легировании оксида бария d-элементами не зависит от ионного радиуса легирующего элемента и величины его максимальной валентности, но проявляется для легирующих элементов, у которых d-электроны расположены не слишком глубоко относительно уровня Ферми для чистых легирующих металлов — на “глубине” не более 4,0 эВ

Литература

1. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов. Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника, 2013, вып. 4 (519), с. 187 – 190.
2. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды (К истории их создания на ФГУП “НПП “Исток”). Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника, 2011, вып. 1 (509), с. 5 – 25.
3. Капустин В.И. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария. Изв. АН СССР. Сер. Физ., 1991, т. 55, № 12, с. 2455 – 2458.
4. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов. Перспективные материалы, 2000, № 2, с. 5 – 17.
5. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. Электронная структура и физико-химические особенности оксидно-никелевых катодных материалов. Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника, вып. 1 (528), 2016, с. 8 – 18.

6. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. Физический механизм работы скандатных катодов СВЧ приборов. *ЖТФ*, 2017, т. 87, вып. 1, с. 105 – 115.
7. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О. Физический механизм работы палладий-бариевых катодов СВЧ-приборов. *ЖТФ*, 2019, т. 89, вып. 5, с. 771 – 780.
8. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966, 564 с.
9. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983, 240 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3-х томах. Т. 3. Кн. 2. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000, 448 с.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3-х томах. Т. 3. Кн. 1. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001, 872 с.
4. Kapustin V.I. Fiziko-khimicheskiye osnovy sozdaniya mnogokomponentnykh oksidsoderzhashchikh katodnykh materialov [Physicochemical fundamentals of creating multicomponent oxide-containing cathode materials]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2000, no. 2, pp. 5 – 17.
5. Kapustin V.I., Li I.P., Petrov V.S., Ledentsova N.E., Turbina A.V. Elektronnaya struktura i fiziko-khimicheskiye osobennosti oksidno-nikelevykh katodnykh materialov [Electronic structure and physicochemical features of oxide-nickel cathode materials]. *Electronnaya Tekhnika. Series 1 SVCh-Tekhnika — Microwave Engineering*, 2016, vol. 1 (528), pp. 8 – 18.
6. Kapustin V.I., Li I.P., Shumanov A.V., Lebedinskii Yu. Yu., Zablotskii A.V. Fizicheskiy mekhanizm raboty skandatnykh katodov SVCh priborov [Physical operating principles of scandate cathodes for microwave devices]. *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki — Technical Physics*, 2017, vol. 62, no. 1, pp. 116 – 126.
7. Kapustin V.I., Li I. P., Shumanov A. V., Moskalenko S.O. Fizicheskiy mekhanizm raboty palladiy-bariyevykh katodov SVCh-priborov [Physical operating principles of palladium-barium cathodes of microwave devices] *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki — Technical Physics*, 2019, vol. 64, no. 5, pp. 720 – 729.
8. Dobretsov L.N., Gomoyunova M.V. *Emissionnaya elektronika* [Emission electronics]. Moscow, Nauka Publ., 1966, 564 p.
9. Lazarev V.B., Sobolev V.V., Shaplygin I.S. *Khimicheskiye i fizicheskiye svoystva prostykh oksidov metallov* [Chemical and physical properties of simple metal oxides] Moscow, Nauka Publ., 1983, 240 p.
10. Lyakishev N.P. *Diagrammy dvoynykh splavov* [State diagrams of binary metal systems]. In 3 vols., vol. 3, Mashinostroenie Publ., 2000, 448 p.
11. Lyakishev N.P. *Diagrammy dvoynykh splavov* [State diagrams of binary metal systems]. In 3 vols., vol. 3, book 1, Mashinostroenie Publ., 2001, 872 p.

References

*Статья поступила в редакцию — 19.05.2020 г.
после доработки — 14.07.2020 г.
принята к публикации — 15.07.2020 г.*

Капустин Владимир Иванович — Российский технологический университет Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (119454, Москва, проспект Вернадского, 78), доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры нанoeлектроники РТУ МИРЭА, специалист в области электронных приборов, материалов и технологий электронной техники. E-mail: kapustin@mirea.ru.

Ли Илларион Павлович — Акционерное общество “Плутон” (105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), кандидат технических наук, директор Технического центра “Базовые технологии ЭВП” АО “Плутон”, специалист в области электронных приборов, материалов и технологий электронной техники. Email: i.li@pluton.msk.ru.

Москаленко Сергей Олегович — Акционерное общество “Плутон” (105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), магистр, аспирант РТУ МИРЭА, начальник лаборатории Технического центра “Базовые технологии ЭВП” АО “Плутон”, специализируется в области нанотехнологий, материалов и технологий электронной техники. E-mail: s.o.moskalenko@gmail.com.

Шуманов Алексей Владимирович — Акционерное общество “Плутон” (105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), специалист по направлению подготовки “Оптоэлектронные приборы и системы”, заместитель директора Технического центра “Базовые технологии ЭВП” АО “Плутон”, специалист в области нанотехнологий, материалов и технологий электронной техники. E-mail: alexeyshumanov@yandex.ru.

Залялиев Рим Ринатович — Российский технологический университет Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (119454, Москва, проспект Вернадского, 78), бакалавр, специализируется в области нанотехнологий и микросистемной техники. E-mail: narujh@yandex.ru.

Кожевникова Наталья Евгеньевна — Акционерное общество “Плутон” (105120, Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, 11), начальник лаборатории синтеза эмиссионно-активных соединений технического центра “Базовые технологии ЭВП” АО “Плутон”, специалист в области вакуумной техники и эмиссионной электроники. E-mail: azariia@bk.ru.

Physical mechanism of work of microwave devices cathodes with osmium

V. I. Kapustin, I. P. Li, S. O. Moskalenko, A. V. Shumanov, R. R. Zaliyev, N. E. Kozhevnikova

Emission properties of the traditional metal porous cathodes (MPC) are determined by oxygen vacancies in BaO crystallites and the surface located oxygen vacancies forms the acceptor type surface states in accordance with it take place the distorting of energy zones to up. In cathodes with osmium the osmium atoms are dissolved in BaO crystallites and then formed the donor type surface states in accordance with it take place the distorting of energy zones to down and the decreasing of work function. All investigations were made by using of optical spectroscopy, electron spectroscopy for chemistry analysis, spectroscopy of the characteristic electron energy losses.

Keywords: metal-porous cathodes (MPC), cathodes with osmium, oxygen vacancies, microwave devices, barium oxide.

Kapustin Vladimir — Russian Technological University Moscow Institute of Radio Engineering, Electronics and Automatics (78 Vernadsky Avenue, 119454 Moscow), Dr Sci (Phys-Math), professor of department of Nanoelectronics, research interests: electronic devices, materials, and electronic technology. E-mail: kapustin@mirea.ru.

Li Ilarion — Pluton JSC (1151 Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st., Moscow, 105120), PhD, director of Pluton basic technologies technical center, specialist in electronic devices, materials, and electronic technology. E-mail: i.li@pluton.msk.ru.

Moskalenko Sergey — Pluton JSC (1151 Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st., Moscow, 105120), master of science in nanotechnology and microsystem technology, graduate student of RTU MIREA, master of laboratory at Pluton center, specialist in nanotechnology, materials and electronic technology. E-mail: s.o.moskalenko@gmail.com.

Shumanov Alexey — Pluton JSC (1151 Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st., Moscow, 105120), specialist in the field of training optoelectronic devices and systems, deputy director, specialist in nanotechnology, materials and electronic technology. E-mail: alexeyshumanov@yandex.ru.

Zalalyaev Rim — Russian Technological University Moscow Institute of Radio Engineering, Electronics and Automatics (78 Vernadsky Avenue, 119454 Moscow), bachelor. E-mail: narujh@yandex.ru.

Kozhevnikova Natalia — Pluton JSC (1151 Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st., Moscow, 105120), head of laboratory for the synthesis of emission-active compounds of Pluton JSC technology center. E-mail: azariia@bk.ru.