

Особенности структуры эмитерного слоя и эмиссионных характеристик импрегнированных скандатных металлопористых катодов нового поколения

О. И. Гетьман

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: getman@ipms.kiev.ua

Обобщены данные исследований формирования состава и структуры эмитерного слоя адсорбированных веществ и эмиссионных характеристик традиционных и импрегнированных скандатных металлопористых катодов после термической активации и испытаний на долговечность в зависимости от параметров структурных элементов (металлического каркаса, эмиссионно-активного вещества и пленки).

Ключевые слова: *импрегнированный скандатный металлопористый катод, вольт-амперные характеристики, эмиссионно-активное вещество.*

Несмотря на то, что со времени изобретения традиционных импрегнированных вольфрам-бариевых металлопористых катодов (WВа-МПК) прошло более 60 лет, теоретические и экспериментальные исследования механизма эмиссии МПК находятся в процессе развития и много вопросов остаются невыясненными и требуют дальнейшего изучения.

Согласно концепции иерархии структурных уровней и структурной инженерии неорганических материалов, МПК является многофазным металлокерамическим иерархическим материалом, а электронная эмиссия МПК — результатом взаимообусловленных физико-химических взаимодействий и структурных превращений на всех структурных уровнях разного масштаба при рабочих температурах 1100—1500 К [1]. В этой работе определены иерархия структурных уровней МПК — электронный, наноструктурный, мезо-, микро- и макроскопический и соответствующие им структурные элементы — электроны, атомы и молекулы, эмитерный слой адсорбируемых веществ, пленочное покрытие, вольфрамовый каркас и эмиссионно-активное вещество (ЭАВ). Дополнительное введение мезоскопического уровня в МПК, структурным элементом которого является наноструктурированная пленка толщиной 0,5—0,6 мкм из Os и его сплавов с Ir или Ru, получаемая ионно-плазменным напылением на поверхность катода, позволило увеличить эмиссионную способность катодов по сравнению с WВа-МПК. Такие катоды получили название МПК М-типа. Мезоскопический структурный уровень занимает промежуточное положение между нано- и микроскопическим уровнями, влияет на состав эмитерного слоя, энергию адсорбционной связи и электронную структуру комплекса "адатами—Os, Ir, Ru" и, как следствие, на эффективную работу выхода.

Традиционные импрегнированные WВа-МПК изготавливают, пропитывая пористый W-каркас эмиссионно-активным веществом на основе соединений

бария — алюмината ($\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), скандата ($\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$) или вольфрамата (Ba_3WO_6), алюминатов бария-кальция $x\text{BaO}\cdot y\text{CaO}\cdot z\text{Al}_2\text{O}_3$ в разных молярных соотношениях оксидов ($x\cdot y\cdot z$) [2, 3]. Окончательной операцией для получения эмиссионных характеристик МПК является высокотемпературная активация с целью образования эмитерного слоя на поверхности МПК (наноструктурного уровня). Важнейшими процессами при формировании эмитерного слоя МПК считают: 1) термохимические реакции металла каркаса и ЭАВ; 2) массоперенос продуктов реакции — атомов активных веществ через поры и границы зерен на эмитирующую поверхность катода, в результате чего образуется эмитерный слой; 3) образование адсорбционной связи атомов адсорбируемых веществ с металлами каркаса или пленки; 4) формирование электронной структуры "адатомы—W, Re, Os, Ir, Ru".

Значительного повышения эмиссионной способности катодов удалось достичь при введении малых добавок Sc_2O_3 (3—6% (мас.)) в W-каркас, в ЭАВ или в пленку [4, 5]. В результате получены импрегнированные МПК, получившие название скандатных катодов нового поколения (ScBa-МПК), эмиссионная способность которых при температуре 1340 К выросла в ~20 раз по сравнению с традиционным WBa-МПК и в 4 раза — по сравнению с МПК М-типа [5]. При использовании в качестве ЭАВ скандата бария $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ в традиционных WBa-МПК содержание Sc_2O_3 значительно выше и равно 37,4% (мас.).

В работе [6] установлено влияние фазового состава ЭАВ с добавками Sc_2O_3 на эмиссионные характеристики ScBa-МПК на основе W-каркаса. Показано, что добавка Sc_2O_3 в алюминаты бария-кальция приводит к появлению дополнительных фаз α - и β - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ (табл. 1). Эмиссионно-активные вещества составов $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,5\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ (13,2% (мас.) Sc_2O_3) и $2,6\text{BaO}\cdot 1,9\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,0% (мас.) Sc_2O_3) характеризуются наличием свободного оксида кальция, поскольку CaO не растворяется в соединении $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$. В составе ЭАВ $2,6\text{BaO}\cdot 1,9\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ фазы β - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ и $\text{BaO}_{2,4}\cdot\text{CaO}_{0,6}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ находятся в равных количествах. Эмиссионные активные вещества $3,6\text{BaO}\cdot 0,4\text{CaO}\cdot 0,5\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,9% (мас.) Sc_2O_3) с наибольшим содержанием оксида бария характеризуются нестабильным фазовым составом — количество фаз в ней может изменяться от двух до пяти: как правило, две фазы кубические и три анизотропные.

На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) ScBa-МПК при температурах 1340 и 1180 К в зависимости от состава ЭАВ [6]. Определен оптимальный состав эмиссионно-активного вещества для ScBa-МПК $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ с низкой гигроскопичностью и высокой воспроизводимостью эмиссионных характеристик, который состоит из двух фаз — $\text{Ba}_{2,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_6$ и β - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$. Работа выхода катодов на основе этого эмиссионно-активного вещества при температуре 1070 К в вакууме 10^{-4} Па равна 1,65—1,71 эВ, а долговечность составляет не менее 10 тыс. ч при температурах испытания 1230 и 1340 К и плотности тока 15—20 А/см². Для сравнения: работа выхода WBa-МПК с ЭАВ состава $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\phi_{\text{эф}} = 2,14$ эВ при температуре 1400 К.

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав и кристаллооптические свойства фаз ЭАВ

Эмиссионно-активное вещество	Фазовый состав ЭАВ	
	Петрографический метод	Метод РФА
$2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3$	Одна фаза. Зерна фазы изотропны, $n = 1,78$	$\text{BaO}_{2,4}\cdot \text{CaO}_{0,6}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
$2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$	Основная фаза изотропная, $n = 1,78$. Небольшое количество (примесь) изотропной мелкозернистой фазы, $n > 1,834$	$\text{BaO}_{2,4}\cdot \text{CaO}_{0,6}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$
$2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,5\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$	Две изотропные фазы с очень мелким зерном, $n = 1,83\text{—}1,84$	$\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$; CaO
$2,6\text{BaO}\cdot 1,9\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$	Две фазы: одна — изотропная мелкозернистая, $n = 1,82$, вторая — анизотропная, $n = 1,82$, постепенно гидратирует	$\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$; $\text{BaO}_{2,4}\cdot \text{CaO}_{0,6}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; CaO
$3,6\text{BaO}\cdot 0,4\text{CaO}\cdot 0,5\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$	Содержит от 2 до 5 фаз. Две — изотропные и три — анизотропные, $n \geq 1,876$ и $n = 1,855$ соответственно. Анизотропная ($n \geq 1,876$) с низким двупреломлением очень быстро гидратирует	$\alpha\text{-i } \beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$; $\text{BaO}_{3-x}\cdot \text{CaO}_x\cdot \text{Al}_2\text{O}_6$
$3\text{BaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$	—	$\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$
$2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$	—	$\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$; CaO

Вольт-амперные характеристики ScBa-МПК с W-каркасом (рис. 2, кривые 1—5) отличаются особенностями, которые препятствуют применению этих катодов в СВЧ ЭВП, а именно: 1) область перехода из режима ограничения тока пространственным зарядом в режим насыщения очень растянута (рис. 2), что свидетельствует о высокой эмиссионной неоднородности эмитерного слоя; 2) непропорциональный рост плотности тока с

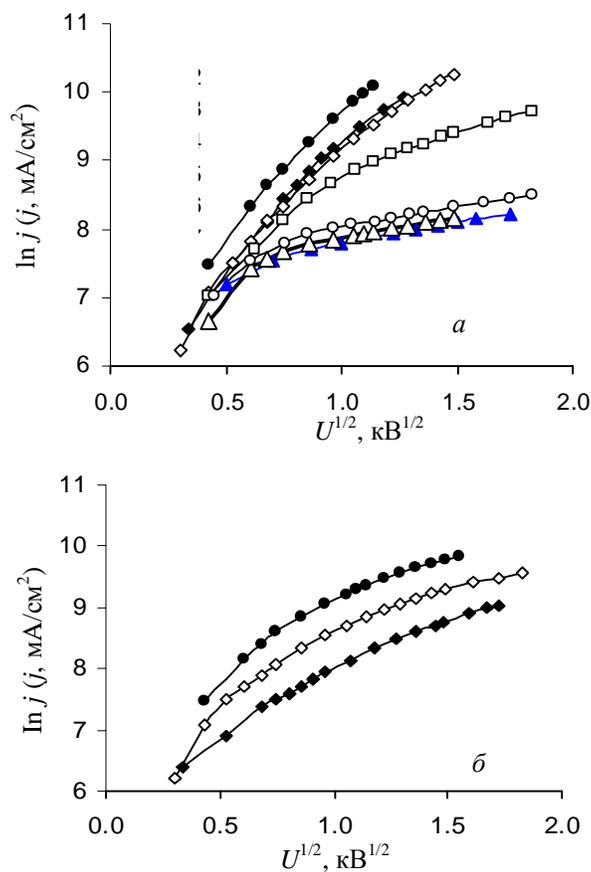


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики WBa-МПК (зависимости \blacktriangle , \triangle , \circ) и ScBa-МПК (\blacklozenge , \blacktriangle , \diamond , \square) при температурах 1340 (а) и 1180 К (б) для разных составов ЭАВ: \blacktriangle — 2,4BaO·0,6CaO·1,0Al₂O₃; \bullet — 2,4BaO·0,6CaO·0,1Sc₂O₃·0,9Al₂O₃; \blacklozenge — 2,4BaO·0,6CaO·0,5Sc₂O₃·0,5Al₂O₃; \diamond — 2,6BaO·1,9CaO·0,1Sc₂O₃·0,9Al₂O₃; \square — 3,6BaO·0,4CaO·0,5Sc₂O₃·0,5Al₂O₃; \triangle — 3BaO·2Sc₂O₃; \circ — 2,4BaO·0,6CaO·2Sc₂O₃.

ростом температуры в области насыщения и отсутствие влияния температуры на ток при $T > 1230$ К [4, 7].

Однако ВАХ ScBa-МПК на основе W- и W-80Re-каркасов при одинаковом составе ЭАВ — 2,4BaO·0,6CaO·0,1Sc₂O₃·0,9Al₂O₃ отличаются между собой [8]. Для ScBa-МПК на основе W-80Re-каркаса по сравнению с ScBa-МПК с W-каркасом (рис. 2) характерно: 1) снижение эмиссионной способности при $T < 1400$ К; 2) уменьшение влияния электрического поля на ток в области насыщения; 3) пропорциональный рост тока в зависимости от температуры.

Наиболее высокой эмиссионной способностью обладает ScBa-МПК, в котором Sc₂O₃ находится в пленке (рис. 3), включающей в ЭАВ 2,6BaO·1,9CaO·0,1Sc₂O₃·0,9Al₂O₃, вольфрамат скандия Sc₆WO₁₂ и вольфрам [9, 10]. Такой катод с дополнительным мезоскопическим структурным

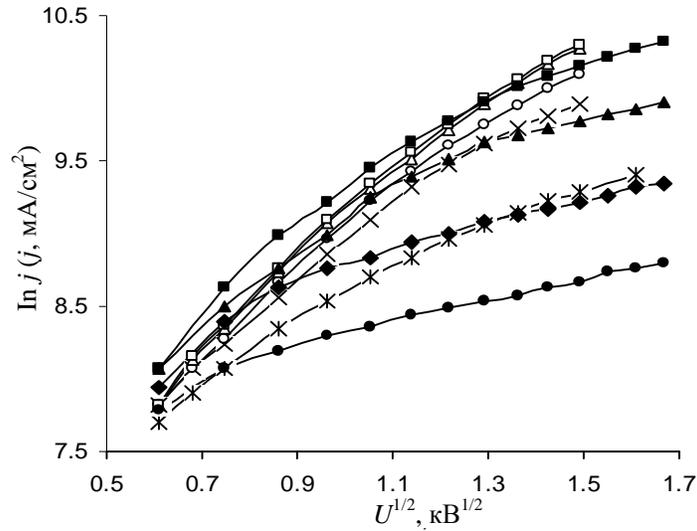


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики ScBa-МПК на основе ЭАВ $2,6\text{BaO} \cdot 1,9\text{CaO} \cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ и W- (\times , \times , \circ , Δ , \square) и W-80Re-каркасов (\bullet , \blacklozenge , \blacktriangle , \blacksquare). Температура ScBa-МПК, К: \times — 1125; \times — 1180; \circ , \bullet — 1230; \blacklozenge — 1285; Δ , \blacktriangle — 1340; \square , \blacksquare — 1390.

уровнем имеет работу выхода $\phi_{\text{эф}}(950 \text{ K}) = 1,29$ и $\phi_{\text{эф}}(1000 \text{ K}) = 1,34$ эВ, плотность тока насыщения $100\text{--}140 \text{ A/cm}^2$ при температурах $1200\text{--}1400 \text{ K}$ и более 20 A/cm^2 — при 950 K . Долговечность такого ScBa-МПК составляет свыше 20 тыс. ч при температуре испытания 1150 K и плотности тока 10 A/cm^2 и не менее 2 тыс. ч — при плотности тока 80 A/cm^2 и температуре испытания 1250 K . Повышение функциональных характеристик ScBa-МПК обусловлено наноразмерной и гетерофазной структурой пленки и однородностью распределения кристаллов Sc_2O_3 в ней.

Отличия ВАХ традиционных WBa-МПК и скандатных ScBa-МПК можно объяснить разными составом и структурой эмитерного слоя адсорбированных веществ [4, 7, 11—13]. В табл. 2 приведены систематизированные данные состава эмитерного слоя, определенного методом Оже-спектроскопии в диапазоне температур $1250\text{--}1400 \text{ K}$. Эмиссионная способность каждого типа МПК при рабочих температурах соответствует оптимальному составу и структуре эмитерного слоя адсорбируемых веществ (табл. 2). Установлено, что оптимальным диапазоном рабочих температур ScBa-МПК является $1000\text{--}1340 \text{ K}$, в то время как для традиционных WBa-МПК — $1350\text{--}1450 \text{ K}$, а для МПК М-типа — $1250\text{--}1350 \text{ K}$. Соответственно и процесс термической активации ScBa-МПК необходимо проводить при низших температурах, чем для WBa-МПК, и не превышать 1400 K . В отличие от ScBa-МПК, температура термической активации WBa-МПК более высокая и равна $1500\text{--}1550 \text{ K}$. Из табл. 2 следует, что эмитерный слой эмиссионно-активных ScBa-МПК с W-каркасом характеризуется величиной отношения амплитуд Оже-пигов $\text{Ba}_{75}/\text{BaO}_{68} \approx 0,59\text{--}1,4$, то есть у них, в отличие от WBa-МПК, в эмитерном слое находится меньшее количество Ba относительно BaO. Эмитерный слой

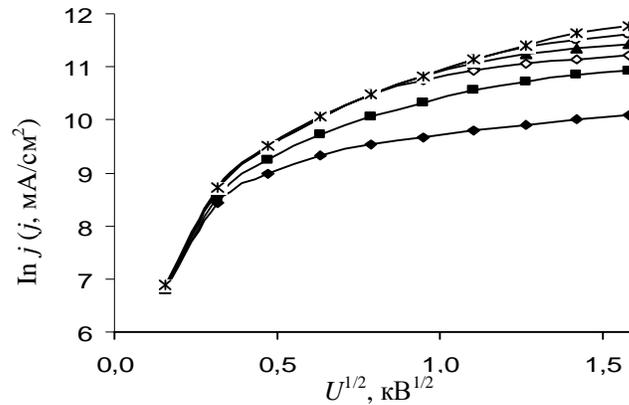


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики ScBa-МПК с дополнительным мезоскопическим структурным уровнем. Температура ScBa-МПК, К: \blacklozenge — 950; \blacksquare — 1000; \diamond — 1050; \blacktriangle — 1100; \circ — 1200; \times — 1300.

традиционных WBa-МПК характеризуется величиной отношения амплитуд Оже-пиков $\text{Ba}_{75}/\text{BaO}_{68} \approx 1,9\text{—}2,5$.

Различие ВАХ ScBa-МПК с W- и W-80Re-каркасами можно объяснить тем, что основной вклад в эмиссионную активность ScBa-МПК с W-80Re-каркасом обеспечивает тонкий слой адсорбируемых веществ Ba, BaO, Sc и Sc_2O_3 , толщина которого близка к глубине выхода Оже-электронов из W и Re [4, 7, 8]. В случае ScBa-МПК с W-каркасом за высокую эмиссионную способность отвечают трехмерные кристаллиты ($\text{CaO}\text{—}\text{BaO}$ и Sc_2O_3), которые размещаются на меньшей площади зерен W. Можно предположить, что снижение эмиссионной способности и зависимости плотности тока от напряженности электрического поля в ScBa-МПК с W-80Re-каркасом обусловлено уменьшением количества трехмерных кристаллитов в эмитерном слое, в результате чего снизился вклад автоэлектронной эмиссии.

Долговечность МПК зависит от времени сохранения оптимального состава и структуры эмитерного слоя адсорбируемых веществ (наноструктурный уровень), который возобновляется вследствие массопереноса атомов активных веществ из металлического каркаса. Анализ Оже-спектров показал, что основной причиной снижения эмиссионной способности традиционных WBa-МПК с W-50Re-каркасом при испытаниях на долговечность при $T_{\text{исп}} = 1555 \text{ K}$ в течение $t_{\text{исп}} = 1000 \text{ ч}$ является изменение оптимального химического состава и структуры эмитерного слоя адсорбируемых веществ [13]. Так, отношения Оже-пиков $\text{Ba}_{590}/\text{W}_{170}$ уменьшились почти в 2 раза, что свидетельствует об уменьшении площади, покрытой адсорбируемыми веществами BaO и Ba (табл. 2). В то же время в эмитерном слое появляется Оже-пик CaO_{293} , который указывает на деструкцию детерминированной структуры трехмерных кристаллитов BaO—CaO. Основными процессами деструкции эмитерного слоя являются: 1) испарение и десорбция адсорбируемых веществ; 2) ионная бомбардировка; 3) уменьшение поверхностной пористости и плотности пор в W-каркасе [14]; 4) образование и увеличение количества неактивных фаз в ЭАВ.

Т а б л и ц а 2. Химический состав эмитерного слоя (отношение амплитуд Оже-пиков адсорбируемых веществ) при температурах 1250—1400 К исходных WBa-МПК и ScBa-МПК и после испытаний на долговечность

Отношение амплитуд Оже-пиков	WBa-МПК			ScBa-МПК			
	W-каркас	W-50Re-каркас		W-каркас		W-80Re-каркас	
	Исходный	Исходный	После испытаний $T_{исп} = 1555$ К, $t_{исп} = 1000$ ч	Исходный	После испытаний $T_{исп} = 1230$ К, $t_{исп} = 3300$ ч	Исходный	После испытаний $T_{исп} = 1550$ К, $t_{исп} = 200$ ч
Ba_{75}/BaO_{68}	1,9—2,2	2,5	4,4	0,59—1,4	1,0—1,2	0,65	1,71
Ba_{75}/W_{170}	0,65	1,79	0,79	0,45—1,12	0,9—1	2,0	0,84
BaO_{68}/W_{170}	0,3—0,4	0,73	0,18	0,58—0,98	0,8—0,9	3,11	0,49
Ba_{590}/W_{170}	0,25—0,62	0,5	0,28	0,69—1,47	—	1,25	0,2
Sc_{336}/W_{170}	—	—	—	1,13—4,1	1,17—1,26	3,78	0,2
Sc_{336}/Ba_{75}	—	—	—	1,63—2,67	1,2—1,4	1,89	0,24
Sc_{336}/BaO_{68}	—	—	—	1,15—2,07	1,2—1,68	1,21	0,42
Sc_{336}/Ba_{587}	—	—	—	1,24—2,36	—	3	1,0

Исследование состава эмитерного слоя проведено на ScBa-МПК на основе W-каркаса и ЭАВ состава $2,4BaO \cdot 0,6CaO \cdot 0,1Sc_2O_3 \cdot 0,9Al_2O_3$ [11]. После испытаний на долговечность при температуре 1230 К в течение 3300 ч эмиссионная активность ScBa-МПК уменьшилась почти вдвое (рис. 4). Из табл. 2 следует, что отношения Оже-пиков BaO_{68}/W_{170} и Ba_{75}/W_{170} практически не изменились при незначительном росте отношения Ba_{75}/BaO_{68} . Отсюда следует, что потеря эмиссионной способности ScBa-МПК вызвана лишь снижением содержания адсорбируемых веществ Sc и Sc_2O_3 на W.

Ускоренное высокотемпературное испытание ScBa-МПК на основе W-80Re-каркаса при температуре $T_{исп} = 1550$ К в течение 200 ч [8] показало увеличение работы выхода и уменьшение плотности тока эмиссии в нулевом поле $j_0^{E=0}$ в ~2 раза при 1390 К и в ~3 раза при 1230 К (рис. 5, табл. 3). Следует отметить, что температура испытания ScBa-МПК очень высокая, это привело к быстрой потере эмиссионных характеристик. Анализ Оже-спектров эмитерного слоя ScBa-МПК с W-80Re-каркасом после высокотемпературного испытания на долговечность показал, что основной причиной снижения эмиссионной способности ScBa-МПК являются следующие изменения в составе эмитерного слоя: рост величин отношений амплитуд Оже-пиков Ba_{75}/BaO_{68} и уменьшение отношений амплитуд Оже-пиков Sc_{336}/Ba_{75} , Ba_{75}/W_{170} , BaO_{68}/W_{170} , O_{513}/W_{170} . Эти данные свидетельствуют об уменьшении площади, покрытой адсорбируемыми веществами Ba, BaO, Sc и Sc_2O_3 . Следует отметить, что общей закономерностью снижения эмиссионной способности ScBa-МПК и WBa-МПК является существенное увеличение количества металлического Ba по отношению к BaO.

Анализ литературных источников показал, что существует две основные модели механизма эмиссии МПК — пленочная и кристаллитная, которые возникли вследствие разной интерпретации результатов исследований адсорбированного эмитерного слоя МПК, полученных разными методами. В основе пленочной (или адсорбционной) модели лежит положение об определяющей роли адсорбции атомов Ва в виде моноатомного слоя, который размещается на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода [15—20], что приводит к снижению величины работы выхода МПК. Однако эта модель не учитывает экспериментально установленный вклад оксидной фазы в формирование эмиссионных свойств МПК.

Кристаллитная модель работы WВа-МПК базируется на том, что основной вклад в эмиссию МПК дают трехмерные кристаллиты оксидов ВаО—СаО [21—26]. Выявлено, что в процессе активирования WВа-МПК формируется эмитерный слой, его структура и состав характеризуются дискретной структурой — моноатомными пленками Ва—О и трехмерными кристаллитами ВаО—СаО, структура которых не является смесью кристаллов оксидов, а детерминирована — кристаллы ВаО располагаются на поверхности кристаллов СаО [13].

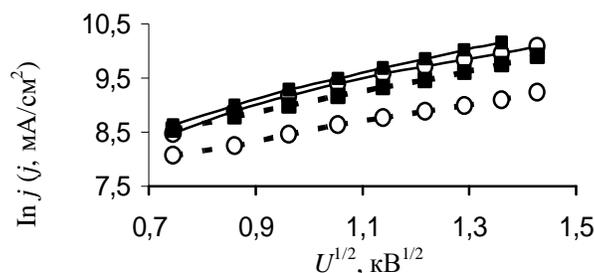


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики исходного (сплошные кривые) ScBa-МПК на основе W-каркаса и ЭАВ $2,4\text{BaO}\cdot 0,6\text{CaO}\cdot 0,1\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3$ и после испытания на долговечность при $T_{\text{исп}} = 1230\text{ К}$ и $t_{\text{исп}} = 3300\text{ ч}$ (штриховые кривые). Температура ScBa-МПК, К: \circ — 1240; \blacksquare — 1300.

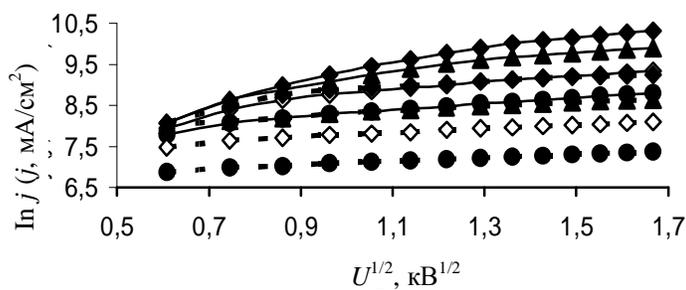


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики исходного (сплошные кривые) ScBa-МПК с W-80Re-каркасом и после испытания на долговечность при $T_{\text{исп}} = 1550\text{ К}$ и $t_{\text{исп}} = 200\text{ ч}$ (штриховые кривые). Температура ScBa-МПК, К: 1 — 1230; 2 — 1285; 3 — 1340; 4 — 1390.

Т а б л и ц а 3. Плотность тока эмиссии в нулевом поле $j_o^{E=0}$ и работа выхода электронов $j_{эф}$ ScBa-МПК с W–80Re-каркасом при температурах 1230—1340 К в начале и после испытаний на долговечность при $T_{исп} = 1550$ К и $t_{исп} = 200$ ч

T, К	$j_o^{E=0}, \text{A/cm}^2$		$\Phi_{эф}, \text{эВ}$	
	исходный	после испытаний	исходный	после испытаний
1230	2,14	0,80	1,93	2,04
1285	3,50	1,63	1,98	2,06
1340	6,06	3,60	2,01	2,07

Среди исследований механизма работы МПК особо следует отметить работу В. И. Капустина, в которой предложена теория эмиссии оксидов [27]. В ней обобщены и развиты представления обеих моделей электронной эмиссии МПК в рамках единого научного подхода об определяющей роли кислородных вакансий в объеме и на поверхности оксидной фазы. Сравнительные исследования катодных материалов $W + 2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{Sc}_2\text{O}_3$ и $W + 2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [28], проведенные методом электронной спектроскопии высокого разрешения, показали, что при наличии в составе МПК оксида скандия происходит уширение электронных уровней бария в оксиде бария. Это свидетельствует о переходе бария в присутствии легирующих ионов скандия в состояние с более широким спектром степеней окисления по сравнению со степенями окисления бария в присутствии ионов алюминия в случае использования ЭАВ на основе алюминатов бария. Авторы предположили, что ионы скандия обладают более высокой растворимостью по сравнению с ионами алюминия в оксиде бария, что способствует формированию катионных вакансий и донорных поверхностных состояний в оксиде бария. Исследования электронной структуры традиционных катодов с ЭАВ составов $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $2,5\text{BaO} \cdot 0,4\text{CaO} \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ методами спектроскопии оптического поглощения и характеристических потерь энергии электронов [29] выявили, что концентрация кислородных вакансий в МПК на основе скандата бария в 1,62 раза меньше, чем в МПК на основе алюмината бария. Этой причиной объяснена более низкая эмиссионная способность МПК на основе скандата бария по сравнению с МПК на основе алюмината бария-кальция. Алюминатная фаза в МПК обеспечивает формирование кристаллитов оксида бария с высокой концентрацией кислородных вакансий, а скандатная — легирование кристаллитов оксида бария атомами скандия, снижающими работу выхода электрона. Это позволило авторам работы [29] сформулировать физико-химическую модель работы скандатного катода, которая основана на следующих положениях: 1) примесные атомы скандия в кристаллитах оксида бария, являющихся основными центрами термоэмиссии катодов, располагаются во второй координационной сфере по отношению к кислородным вакансиям в оксиде бария и формируют наноразмерные диполи, появление которых на поверхности оксида бария приводит к снижению работы выхода; 2) именно алюминатная фаза в составе катода обеспечивает формирование кристаллитов оксида бария с высокой

концентрацией кислородных вакансий, поэтому наличие преобладающего содержания данной фазы в составе катода является обязательным. В связи с этим авторы объясняют известное ограничение содержания скандатной фазы в составе скандатных катодов 4—5%.

Однако следует обратить внимание на то, что в составе синтезированных ЭАВ [6] находятся соединения α - и β - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$, которые сами по себе являются анион-дефицитными перовскитоподобными фазами [30, 31] и, таким образом, могут представлять интерес как самостоятельные эмиссионно-активные центры, находящиеся в порах каркаса, с более низкой работой выхода.

Проанализированные работы дают представление о современном состоянии изучения процессов структурных и фазовых превращений и формирования функциональных характеристик при получении МПК.

Неполнота изучения состава и структуры эмитерного слоя адсорбируемых веществ вызвана многофакторностью влияния химического и фазового составов металлического каркаса, ЭАВ и пленки, а также технологических условий изготовления МПК на процессы его образования, с одной стороны, а с другой — экспериментальными трудностями комплексного анализа наноразмерной структуры адсорбируемого эмитерного слоя. Основные методы и приборы для анализа электронной структуры и химического состава эмитерных слоев МПК появились недавно, они дорогостоящие и не всегда доступны. Кроме того, такой анализ требует особых условий исследования — температуры 1200—1500 К и высокого вакуума из-за высокой чувствительности эмитерного слоя к загрязнению. Поэтому исследование связи эмиссионных характеристик со структурой эмитерного слоя МПК необходимо проводить в одной камере при постоянной температуре в течение сотен и даже тысяч часов для того, чтобы не нарушить структуру и состав эмитерного слоя, который существует при высокотемпературном динамическом равновесном состоянии и его нельзя сохранить при низшей температуре. В этой связи до настоящего времени остаются дискуссионными вопросы об электронной структуре адсорбируемых веществ в эмитерном слое, его структуре и составе на атомно-молекулярном и наноструктурном уровнях в МПК.

1. Гетьман О. И. Принципы структурной инженерии импрегнированных металлопористых катодов / О. И. Гетьман, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. — 2014. — № 11/12. — С. 104—131.
2. Cronin J. L. Modern dispenser cathodes // IEEE Proceedings. — 1981. — **128**, No. 1. — P. 19—32.
3. Кудинцева Г. А. Термоэлектронные катоды / [Г. А. Кудинцева, А. И. Мельников, А. В. Морозов и др.]. — М.—Л. : Энергия, 1966. — 368 с.
4. Шнюков В. Ф. Влияние скандия на свойства металлопористых катодов / [В. Ф. Шнюков, А. Е. Лушкин, О. И. Гетьман и др.] // Изв. РАН. Физика. — 1994. — **58**, № 10. — С. 171—175.
5. Набоков Ю. И. Исследование эмиссионных свойств, долговечности и элементного состава поверхности скандиевых металлопористых катодов / Ю. И. Набоков, В. В. Свинцов // Электронная техника. Электроника СВЧ. — 1991. — Вып. 8 (442). — С. 32—38.
6. Гетьман О. И. Влияние фазового состава барий-кальциевых алюмоскандатов на эмиссионные характеристики импрегнированных катодов / [О. И. Гетьман,

- С. П. Ракитин, В. В. Паничкина, З. П. Рудь] // Порошковая металлургия. — 2000. — № 11/12. — С. 75—82.
7. *Rakitin S. P.* Вивчення механізму емісії високострумів імпрегнованих скандатних катодів / [С. П. Ракітін, В. В. Панічкина, О. І. Гетьман та ін.] // Фундаментальні орієнтири науки. — К. : Академперіодика, 2005. — С. 224—238.
 8. *Bekh I. I.* Influence of matrix material on the mechanism of emission from Sc—Ba impregnated thermionic emitters / [I. I. Bekh, O. I. Getman, V. V. P'chenko et al.] // Ukrainian J. of Phys. — 2009. — **54**, No. 3. — P. 297—302.
 9. *Пат. 10312 України.* Металлопористий катод / М. Я. Васильчук, С. П. Ракітін, О. І. Гетьман. — Опубл. 25.12.1996. Бюл. № 4.
 10. *Гетьман О. И.* Микроструктурное проектирование скандатных импрегнированных металлопористых катодов // Наноструктурное материаловедение. — 2014. — № 3—4. — С. 36—41.
 11. *Гетьман О. И.* Химический состав эмитирующей поверхности скандатных катодов до и после испытаний на долговечность / [О. И. Гетьман, И. И. Бех, А. Е. Лушкин и др.] / Тез. докл. Междунар. конф. “Современное материаловедение: достижения и проблемы” (26—30 сентября 2005, г. Киев), Украина, 2005. — С. 485—486.
 12. *Гетьман О. И.* Влияние микроструктуры на механизм эмиссии металлопористых вольфрамобариевых катодов / [О. И. Гетьман, А. Е. Лушкин, В. В. Паничкина, С. П. Ракитин] // Порошковая металлургия. — 2005. — № 11/12. — С. 97—108.
 13. *Гетьман О. И.* О причинах низкой эмиссионной способности металлопористых катодов / [О. И. Гетьман, А. Е. Лушкин, В. В. Паничкина и др.] // Изв. РАН. Физика. — 1994. — **58**, № 10. — С. 76—79.
 14. *Гетьман О. И.* Стабилизация микроструктуры вольфрамовых каркасов металлопористых катодов / О. И. Гетьман, В. В. Скороход, Н. А. Крылова // Электрические контакты и электроды. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2014. — С. 102—111.
 15. *Rittner E. C.* On the mechanism of operation of the type B impregnated cathode // J. Appl. Phys. — 1977. — **48**, No. 10. — P. 4344—4352.
 16. *Forman R.* A proposed physical model for the impregnated tungsten cathode based on auger surface studies of the Ba—O—W system // Appl. of Surf. Sci. — 1979. — **2**, No. 2. — P. 258—274.
 17. *Forman R.* Correlation of electron emission with changes in the surface concentration of barium and oxygen on a tungsten surface // Ibid. — 1984. — **17**. — P. 429—462.
 18. *Lamartine B. C.* AES-RGA investigations of various types of cathodes during activation in ultrahigh vacuum / B. C. Lamartine, W. V. Lampert, T. W. Haas // Ibid. — 1981. — **8**. — P. 171—184.
 19. *Marrian C. R. K.* The characterization of the surfaces of tungsten — based dispenser cathodes / C. R. K. Marrian, A. Shih, G. A. Haas // Ibid. — 1983. — **16**, is. 1—2. — P. 1—24.
 20. *Haas G. A.* Interpretation of AES data of impregnated cathodes / G. A. Haas, C. R. K. Marrian, A. Shih // Ibid. — 1985. — **3/4**. — P. 430—446.
 21. *Ahmed H.* Thermionic emission from dispenser cathodes / H. Ahmed, A. H. W. Beck // Ibid. — 1963. — **34**, No. 4. — P. 997—998.
 22. *Дружинин А. В.* Эмиссионная неоднородность эффективных термокатодов / А. В. Дружинин, Ю. А. Кондращенко, В. И. Некрасов // Изв. АН СССР. Физика. — 1969. — **33**, № 3. — С. 413—420.
 23. *Гурков Ю. В.* Эмиссионно-микроскопическое и рентгеноспектральное исследование поверхности металлопористого катода / [Ю. В. Гурков, А. В. Дружинин, Т. А. Куприянова и др.] // Изв. АН СССР. Физика. — 1974. — **38**, № 11. — С. 2270—2274.

24. Некрасов В. И. Исследование распределительных термокатодов в отражательном микроскопе / [В. И. Некрасов, Л. Б. Розенфельд, А. В. Дружинин и др.] // Изв. АН СССР. Физика. — 1970. — **34**, № 7. — С. 1509—1512.
25. Бахтияров Р. С. Электронно-микроскопическое исследование прессованных термоэмиттеров на основе скандатов бария / Р. С. Бахтияров, Б. Б. Шишкин // Радиотехника и электроника. — 1971. — **16**, вып. 2. — С. 450—451.
26. Бахтияров Р. С. Комплексное электронно-оптическое исследование эффективных термокатодов / Р. С. Бахтияров, Б. Б. Шишкин // Журн. техн. физики. — 1972. — **42**, вып. 10. — С. 2229—2238.
27. Капустин В. И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. — 2000. — № 2. — С. 5—17.
28. Капустин В. И. Физико-химические особенности "скандатных" катодных материалов / [В. И. Капустин, И. П. Ли, Н. Е. Леденцова и др.] // Научные технологии. — 2014. — № 11. — С. 40—49.
29. Капустин В. И. Электронная структура поверхности и объема оксидной фазы материалов катодов СВЧ приборов / [В. И. Капустин, И. П. Ли, В. И. Свитов и др.] // Электромагнитные волны и электронные системы. — 2016. — **21**, № 1. — С. 66—73.
30. Шпаченко Р. В. Кристаллическая структура β -Ba₂ScAlO₅ / [Р. В. Шпаченко, Е. В. Антипов, Л. Н. Лыкова и др.] // Вестник Московского ун-та. Химия. — 1990. — **31**, № 6. — С. 555—558.
31. Антипов Е. В. Кристаллическая структура α -Ba₂ScAlO₅ / [Е. В. Антипов, Р. В. Шпаченко, Л. Н. Лыкова и др.] // Кристаллография. — 1990. — **35**, вып. 1. — С. 213—214.

Особливості структури емітерного шару та емісійних характеристик імпрегнованих скандатних металопористих катодів нового покоління

О. І. Гетьман

Узагальнено дані досліджень формування складу і структури емітерного шару адсорбованих речовин і емісійних характеристик імпрегнованих традиційних і скандатних металопористих катодів після термічної активації і випробувань на довговічність залежно від параметрів структурних елементів (металічного каркасу, емісійно-активної речовини і плівки).

Ключові слова: імпрегнований скандатний металопористий катод, вольт-амперні характеристики, емісійно-активна речовина.

The features of structure emitter layer and emission characteristics of impregnated scandate cathodes of the new generation

O. I. Getman

These researches of forming of composition and structure of the adsorbed matters layer and emission characteristics of traditional and impregnated barium scandate cathodes are generalized depending on the parameters of structural elements (metallic carcass, emission-active matter and film) after the thermal activating and tests on life.

Keywords: impregnated scandate cathode, voltage-current characteristic, emission-active matter.