

- Капустин В.И. Температурная зависимость работы выхода окиси бария // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455-2458.
- Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.
- 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.
- Brodie I., Vancil B. The Nature of the Emitting Surface of Scandate Cathodes // Proc. IEEE Int. Vacuum Electronics Conf., Monterey, CA, United States, 2014, p.p. 53-54.
- Физико-химические свойства окислов: Справочник // Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. - М.: «Металлургия». – 1978. - 472 с.
- Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций: Пер. с англ. // М.: «Иностранная литература». – 1948. – 584 с.
- Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (Таммовские) состояния. Пер. с англ. М.: Мир. – 1973. - 232 с.

Влияние микропримесей d-элементов на электронную структуру кристаллитов BaO в катодах СВЧ приборов

**В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко,*

**Р.Р. Залялиев, Н.Е. Кожевникова*

Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11

**Москва, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78*

E-mail: ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

Микропримеси d-элементов - W, Re, Ni, Pd, Os - в кристаллитах BaO из состава катодов приводят к формированию на поверхности кристаллитов поверхностных состояний донорного типа, которые могут частично компенсировать поверхностные состояния акцепторного типа, обусловленные поверхностными кислородными вакансиями. Это приводит к снижению потенциального барьера на поверхности кристаллитов и к снижению работы выхода катода.

The influence of d-elements in micro-impurities on the BaO crystallites electron structure in the microwave device cathodes. V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalenko, R.R. Zaliyev, N.E. Kozhevnikova. Microimpurities of d-elements — W, Re, Ni, Pd, Os — in BaO crystallites from the cathode composition lead to the formation of donor-type surface states on the surface of the crystallites, which can partially compensate for the acceptor-type surface states caused by surface oxygen vacancies. This reduces the potential barrier at the surface of the crystallites and also the work function of the cathode.

Основным эмиссионно-активным компонентом большинства материалов катодов СВЧ приборов являются кристаллиты BaO, которые формируются в материале 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 [1]. При этом в различных типах катодов концентрация вакансий в кристаллитах BaO после изготовления катода лежит в интервале $2\text{--}6 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и достигает величины $3\text{--}5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ после активирования катода [2-3]. В то же время распространенной является концепция, согласно которой на поверхности кристаллитов BaO

имеет место адсорбция электроположительных атомов (бария, кальция, стронция), формирующих поверхностные состояния донорного типа, что приводит к искривлению энергетических зон оксида вниз [4].

Другим компонентом материалов катодов является металлическая фаза, в качестве которой используют Ni (оксидно-никелевые катоды), W (металлопористые и скандатные катоды), Pd (палладий-бариевые катоды), а также Re или Os, которые используют в качестве пленочных покрытий в некоторых типах катодов, снижающих работу выхода и повышающих долговечность катодов. Традиционно считается [1, 5], что тремя основными функциями металлической фазы катода являются: инициирование разложения карбонатов или алюминатов бария, используемых в качестве компонентов при изготовлении катодов, с выделением кристаллитов BaO; формирование в кристаллитах оптимальной концентрации кислородных вакансий; обеспечение необходимой электропроводности и теплопроводности материала катода.

При формировании электронной структуры многокомпонентных материалов основными факторами, определяющими характер этой структуры, являются валентный, размерный и электронный факторы.

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 взаимной растворимости компонентов не бывает принципиально. И действительно, в работах [2, 6] методами оптической спектроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) было показано влияние микропримесей Ca, Al, Sc, а также синергетический эффект влияния микропримесей Ca и Sr (микропримесей s и р-элементов) на электронную структуру кристаллитов BaO, а также на возможное появление пространственного упорядочения кислородных вакансий в кристаллитах BaO. Показано 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 фактически позволили выявить влияние валентного и размерного факторов 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 $E_B = 0.0-6.0$ eV относительно уровня Ферми соответствующего металла, что соизмеримо с шириной запрещенной зоны кристаллитов BaO. Поэтому можно ожидать, что при легировании кристаллитов BaO микропримесями d-элементов 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 (средний размер частиц 5 мкм) и порошков Pd, Os, Re (размер частиц 10-20 мкм), W (размер частиц 2-5 мкм), наноразмерного порошка Ni (средний размер частиц 80 нм), порошка Ni (размер частиц 10-20 мкм) с последующим спеканием в вакууме при температуре 1200 °C в течение 2 ч. В результате в материалах формировались кристаллиты BaO, легированные другими компонентами в пределах их максимально возможной растворимости. Электронную структуру валентной зоны образцов исследовали с использованием спектрометра Theta Probe фирмы Thermo Scientific методом ЭСХА, шаг развертки спектров – 0,05 эВ. Обработку результатов проводили с использованием методик, описанных в работе [2].

На рис. 1а приведена структура валентной зоны образца материала на основе карбоната бария, содержащего 10% нанопорошка Ni.

Пик 1 относится собственно к валентной зоне BaO, пик 2 – зона проводимости частиц порошка Ni. Так как плотность состояний у края валентной зоны оксида приближенно равна

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

где E_{VS} – положение верха валентной зоны на поверхности оксида, то на рис. 2b приведен спектр в координатах «энергия связи – квадрат интенсивности». Прямая, проведенная у правого края пика 1, позволяет определить величину E_{VS} .

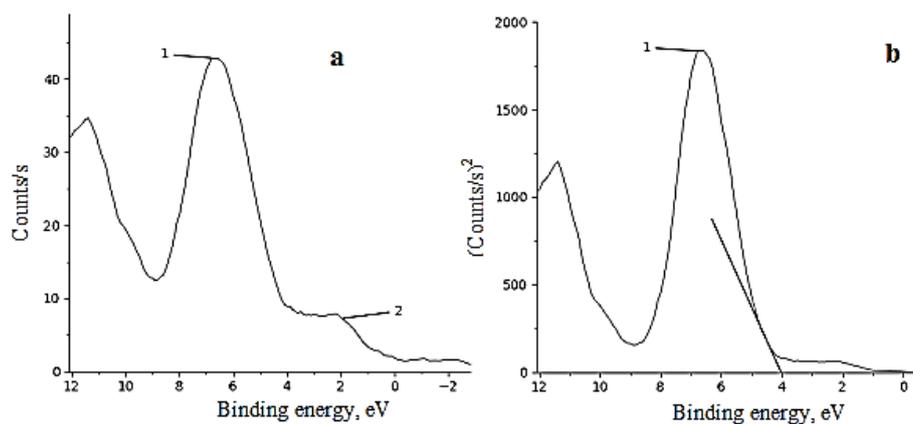


Рис. 1. Структура валентной зоны образца BaO + 10%Ni (нанопорошок).

На рис. 2а, 2б и 2с соответственно приведены структуры края валентной зоны BaO, содержащего микропримеси Os, Pd, Re в координатах «энергия связи – квадрат интенсивности», позволяющие определить параметр E_{VS} для BaO с указанными микропримесями.

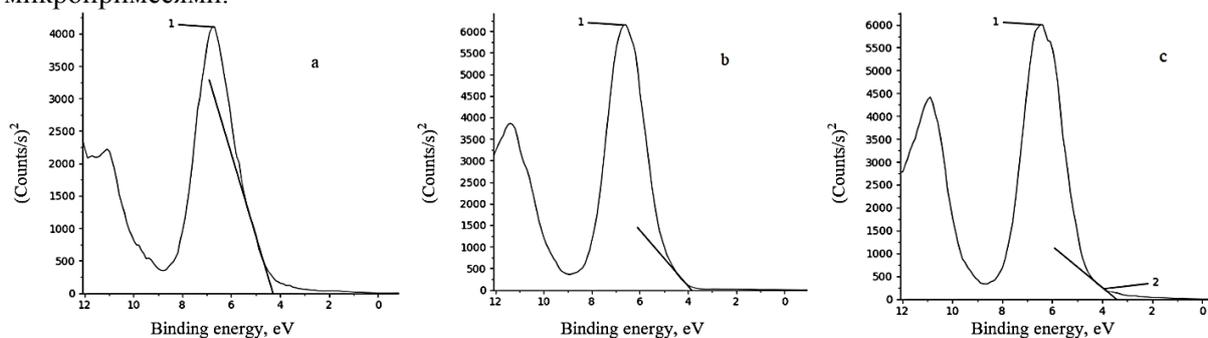


Рис. 2. Структура края валентной зоны BaO в координатах «энергия связи – квадрат интенсивности» с микропримесями Os (а), Pd (b) и Re (с).

В таблице 1 приведены значения величины $(E_F - E_{VS})$ для BaO, легированного микропримесями при спекании порошка карбоната бария с порошками Os, Pd, Re (10-20 мкм), нанопорошком Ni (80 нм).

В таблице приведены также 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} . Для сравнения в таблице приведены также указанные параметры для образцов, полученных спеканием с порошком W (2-5 мкм), порошком Ni (10-20 мкм), порошком карбоната кальция (5 мкм), взятые из [2,6].

Таблица 1. Положение края валентной зоны относительно уровня Ферми оксида бария, легированного микропримесями d-элементов.

Параметр	Чистый BaO	Легирующие элементы						
		Ca	W	Re	Ni		Pd	Os
Размер частиц порошка	5 мкм	5 мкм	2-5 мкм	10-20 мкм	10-20 мкм	80 нм	10-20 мкм	10-20 мкм
Число d-электронов	-	-	4	5	8		10	6
E_B, eV , 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
$(E_F - E_{VS}), eV$	2.70	2.75	3.05	3.45	3.18	4.03	3.83	4.30
Направление искривления зон у поверхности	Вверх					Нет	Вверх	Вниз

На рис. 3 приведена модель электронной структуры оксида бария, содержащего кислородные вакансии и микропримеси d-элементов.

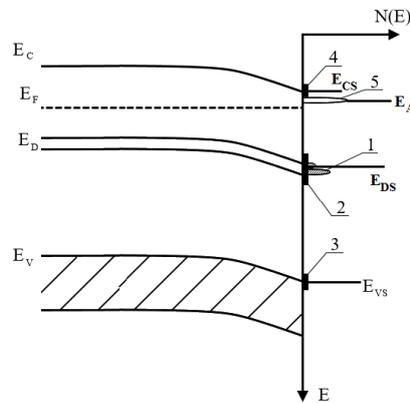


Рис. 3. Модель электронной структуры оксида бария, содержащего кислородные вакансии и микропримеси d-элементов.

На рисунке обозначено: E_C, E_D, E_V – положение низа зоны проводимости, уровня кислородных вакансий и верха валентной зоны в объеме; E_F – уровень Ферми; 1 – плотность состояний уровня вакансий в объеме, который расщепляется на две подзоны из-за их неупорядоченного расположения в кристаллитах [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 $E_B \neq E_A$, но, очевидно, $E_A \propto E_B$.

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

$$\psi = \frac{\Delta E_g}{2} + kT \ln \left[\frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{N_D h^3} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

В соотношении (3) h - постоянная Планка, m^* - эффективная 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 [2], то при концентрации вакансий $N_D = 2 \cdot 6 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, 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 ($E_F - E_{VS}$), приведенной в таблице 1 для различных легирующих примесей, для некоторых микропримесей в ВаО при комнатной температуре имеет место изгиб зон у поверхности вверх, а для некоторых микропримесей – изгиб зон вниз, как указано в таблице 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.

Полученные экспериментальные результаты с учетом таблицы 1 и модели рис. 3 позволяют сформулировать следующий механизм влияния микропримесей d-элементов на электронную структуру кристаллитов ВаО из состава катодов СВЧ приборов:

1. Кислородные вакансии в чистом ВаО формируют на поверхности кристаллитов ВаО поверхностные состояния акцепторного типа, которые приводят к изгибу электронных зон у поверхности оксида вверх.

2. Микропримеси d-элементов в кристаллитах оксида бария, валентность которых больше +2, формируют на поверхности кристаллитов ВаО 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, то есть к уменьшению его работы выхода. Данный эффект особенно наглядно проявляется при легировании кристаллитов оксида бария осмием.

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

Литература

1. Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
2. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Ю.Ю. Лебединский, А.В. Заблоцкий // ЖТФ. 2017. Том 87, вып. 1. С. 105-115.
3. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О., Буш А.А., Лебединский Ю.Ю. // ЖТФ. 2019. Том 89, вып. 5. С. 771-780.
4. Свешников В.К., Базаркин А.Ф. // Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 2014. Вып. 1(520), С. 70-75.
5. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. // Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 2011. Вып. 1(509). С. 5-25.
6. Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. // Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 2016. Вып. 1(528). С. 8-18.