

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В МИКРОЛЕГИРОВАННОМ ОКСИДЕ БАРИЯ

© 2015 г. В.И. КАПУСТИН¹, И.П. ЛИ², В.И. СВИТОВ¹, Н.Е. ЛЕДЕНЦОВА^{2,3}, А.В. ШУМАНОВ²

¹Московского государственного университета информационных технологий,
радиотехники и электроники,

²ОАО «Плутон», г. Москва,

³Высшая школа экономики, г. Москва

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

Введение

Современный катодный материал мощных электровакуумных приборов представляет собой композит на основе тугоплавкого металла, оксида бария или оксида иттрия. Катодный материал может содержать дополнительные компоненты: оксиды стронция, кальция, алюминия, вольфрама, скандия, а также металлы - осмий, рений, родий, иридий в виде интерметаллида или пленки на поверхности катода.

В многокомпонентных катодных материалах возможно внедрение атомов металлов из других компонентов материала в кристаллическую решетку оксида бария. При этом данные о растворимости других компонентов катодных материалов в оксиде бария отсутствуют [1]. Вместе с тем, внедрение в кристаллическую решетку оксида бария других элементов может привести к изменению структуры электронных уровней кислородных вакансий, то есть к изменению работы выхода оксида бария.

Целью данных исследований являлась разработка методики и изучение влияния легирующих примесей в пределах их максимальной растворимости в оксиде бария на структуру электронного уровня кислородных вакансий в оксиде бария, то есть возможное его смещение, уширение, изменение распределения плотности электронных состояний.

Теоретическая модель работы выхода оксида

Оксид бария является ионным кристаллом с шириной запрещенной зоны 5,0 эВ и электронным сродством 1,2 эВ. Плотность собственных поверхностных состояний стехиометричных ионных кристаллов мала, поэтому искривление электронных зон у таких кристаллов также мало [2]. В связи с этим работа выхода стехиометричного оксида бария составит примерно 3,5 – 3,7 эВ. В то же время работа выхода оксида бария в реальных катодных материалах составляет 1,8 – 2,0 эВ и определяется отклонением оксида бария от стехиометрии. Известно [3-5], 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 меньше двух и меньше единицы, соответственно. Из-за неупорядоченного пространственного распределения вакансий их электронные уровни уширяются, а уровень двухзарядной вакансии еще и расщепляется на две узкие зоны с двумя максимумами плотности состояний [6-7]. Важным обстоятельством является то, что для широкозонных ионных кристаллов примесь или дефект донорного типа создает акцепторные поверхностные состояния, в то время как дефект акцепторного типа создает донорные поверхностные состояния [2]. На рис. 1 приведена энергетическая схема оксида бария, содержащего только кислородные вакансии.

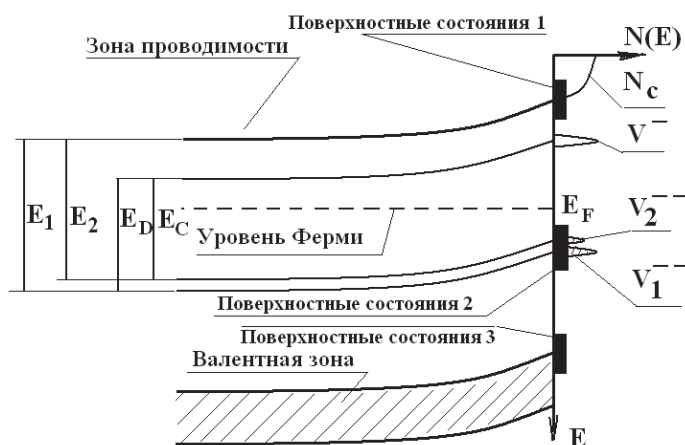


Рис. 1. Энергетическая схема оксида бария.

На рис. 1 обозначено: поверхностные состояния 1 – собственные поверхностные состояния акцепторного типа, поверхностные состояния 3 – собственные поверхностные состояния донорного типа, поверхностные состояния 2 – поверхностные состояния поверхностных кислородных вакансий акцепторного типа. Кроме того, 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.

Методика экспериментальных исследований

Электронная структура уровней кислородных вакансий в оксиде бария нами исследовалась путем регистрации оптического поглощения экспериментальных образцов материалов в диапазоне длин волн $600 \div 1100$ нм с использованием двухлучевого оптического спектрометра T-70+UV/VIS Spectrometer фирмы PG Instruments Ltd. Шаг при развертке спектров составлял 0,5 нм, эффективная ширина щели – 5 нм. В качестве исходных компонентов при приготовлении экспериментальных образцов были использованы карбонаты бария, кальция, стронция, оксиды алюминия и скандия, а также порошок вольфрама. Порошки были смешаны в молярных пропорциях, отнесенных к чистым оксидам. После перемешивания компонентов образцы материалов помещали в молибденовые лодочки с алундированным молибденовым вкладышем на никелевых пластинах и спекали «насыпью» в вакууме при температуре 1200°C в течение 2 часов. Затем спеки были раздроблены в ступке, взяты расчетные навески, из которых прессовали таблетки диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм.

Ни рис. 2 приведен спектр поглощения, очищенный от шумов путем усреднения по 10 точкам и представленный в координатах $Y1 \div X2$, где

$$X2 = \frac{hc}{\lambda e} = \frac{1239,8}{X1}, \text{ эВ} \quad (1)$$

где $X1 = \lambda$ и $Y1 = I_{\text{погл.}}/I_0$, λ – длина волны оптического излучения, нм, $I_{\text{погл.}}$ – интенсивность поглощенного излучения, I_0 – интенсивность излучения, падающего на образец, h – постоянная Планка, c – скорость света, e – заряд электрона.

Поглощение света в оптической среде, энергетическая схема которой представлена на рис. 1, можно представить в виде [10]

$$I_{\text{проп.}} = I_0 \exp\left\{-x \left[\sum \alpha_i (\text{OH}^-) + \alpha(\text{Pзлей}) + \alpha(\text{Инфр.}) + \alpha(E_1) + \alpha(E_2) + \alpha(E_C) + \alpha(E_D) \right]\right\} \quad (2)$$

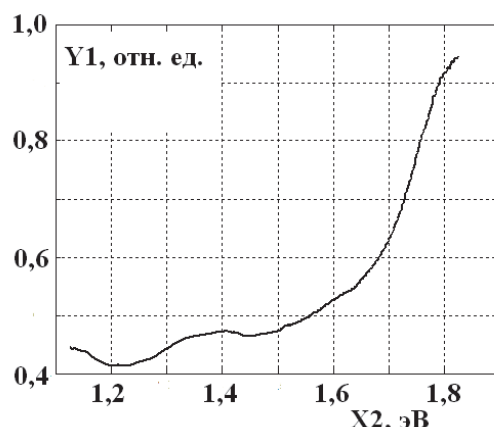


Рис. 2. Спектр поглощения оксида бария после очистки от шумов.

В соотношении (2) обозначено: $I_{\text{прош.}}$ – интенсивность прошедшего излучения, x – толщина образца, $\alpha_i(\text{OH}^-)$ – коэффициенты затухания при поглощении света на трех модах колебаний гидроксильных групп, $\alpha(\text{Рэлей})$ – коэффициент затухания вследствие Рэлеевского рассеяния света, $\alpha(\text{Инфр.})$ – коэффициент затухания вследствие инфракрасного поглощения света, $\alpha(E_1)$, $\alpha(E_2)$, $\alpha(E_C)$, $\alpha(E_D)$ – коэффициенты затухания вследствие электронных переходов, обозначенных на рис. 1.

Экспериментальные результаты

В табл. 1 приведены сводные данные по параметрам электронной структуры микролегированного оксида бария, соответствующим схеме рис. 1, для исследованных образцов. Результаты получены путем обработки исходных спектров и вычитания Рэлеевского и инфракрасного поглощения.

Таблица 1

Параметры электронной структуры оксида бария и композиций на его основе

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

В табл. 1 приведены также значения ионных радиусов компонентов материалов относительно ионного радиуса бария и введены обозначения

$$\Delta 1 = (E_1 - E_2), \quad \Delta 2 = (E_D - E_C), \quad \Delta C_p = (\Delta 1 + \Delta 2) / 2. \quad (2)$$

На рис. 3 приведены зависимости ΔE_g (кривая 1) и E_{V^-} (кривая 2) от величины ионного радиуса легирующих компонентов.

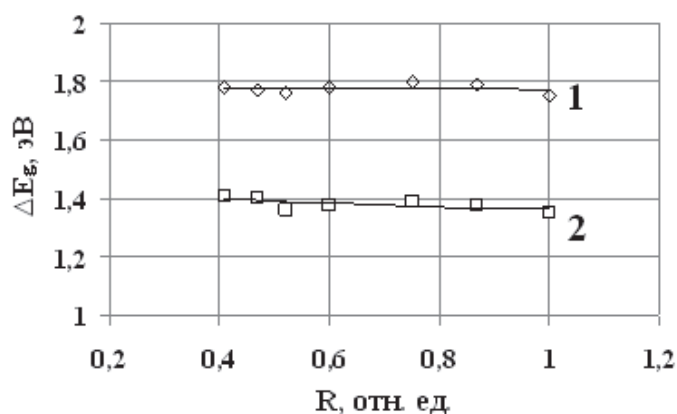


Рис. 3. Зависимости ΔE_g (1) и E_{V^-} (2) от ионного радиуса легирующих компонентов.

Как и следовало ожидать, величина ΔE_g оксида бария при его легировании остается неизменной в пределах экспериментальной погрешности вследствие малой концентрации легирующих компонентов. В то же время величина E_{V^-} незначительно возрастает при уменьшении ионного радиуса легирующего компонента, то есть при увеличении искажений кристаллической решетки оксида бария вблизи кислородной вакансии.

Для всех исследованных образцов, кроме образца, содержащего оксид скандия, расщепление электронного уровня растет при уменьшении ионного радиуса и слабо зависит от валентности легирующего элемента. Чтобы понять особое положение скандия в таблице 1 отметим следующее. При образовании кислородной вакансии в оксиде бария,

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% [11]. Поэтому можно предположить, что легирующие элементы (кроме скандия) располагаются в первой координационной сфере вокруг вакансии, а скандий – во второй координационной сфере. Поэтому его влияние на величину расщепления электронного уровня будет меньше, чем для других легирующих элементов, например для алюминия с той же валентностью, что и у скандия. В то же время с увеличением расстояния до легирующего элемента существенно возрастает дипольный момент системы «вакансия – легирующий элемент». Поэтому при локализации такой системы вблизи поверхности оксида может существенно снизиться величина искривления зон у поверхности с соответствующим уменьшением работы выхода, что и наблюдается в катодных материалах, содержащих оксид скандия [12].

Заключение

1. Методом оптического поглощения экспериментально исследованы параметры электронной структуры кислородных вакансий в объеме оксида бария и некоторых композиций на его основе, определяющие величину работы выхода оксида бария.

2. Впервые экспериментально установлено расщепление электронного уровня кислородных вакансий в оксиде бария, установлено влияние ионного радиуса и валентности легирующих компонентов на величину расщепления электронного уровня и величину эффективного заряда кислородных вакансий в оксиде бария.

3. Полученные экспериментальные данные позволили сформулировать модель влияния скандия на уменьшение работы выхода катодных материалов, содержащих оксид скандия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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, 118 p.
2. *Дэвисон С., Левин Дж.* Поверхностные (Таммовские) состояния. - М.: Мир, 1973, 232 с.
3. *Zalm P.* Thermionic cathodes. Adv. // In Electronics and El. Phys. Acad. Press. - N.Y.-Lon., 1968, v. 25, p. 211-272.
4. *Никонов Б.П., Бейнар К.С.* Термоэлектронная эмиссия оксидного катода в потоке бария. // Радиотехника и электроника. – 1970, т.15, №6, с.1272-1282.
5. *Никонов Б.П.* Оксидный катод. - М.: Энергия, 1979, 240 с.
6. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Пер. с англ. Том 1. - М.: Мир, 1982, 368 с.
7. *Лившиц И.М., Гредескул С.А., Пастур Л.А.* Введение в теорию неупорядоченных систем. - М.: Наука., 1982, 358 с.
8. *Капустин В.И.* Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1991, т.55, №12, с. 2455-2458.
9. *Капустин В.И.* Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов. // Перспективные материалы. – 2000, № 2, с. 5- 17.
10. *Янг М.* Оптика и лазеры, включая волоконную оптику и оптические волноводы. Пер. с англ. - М.: Мир, 2005, 541 с.
11. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. - М.: Наука, 1979, 368 с.
12. *Gartner G., Geintter P., Ritz A.* Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD. // Appl. Surf. Sci. – 1997, № 111, p. 11-17.