
КАТОДНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.385.73 (088.8)

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В ОКСИДЕ БАРИЯ

И. П. Ли, В. С. Петров, Т. В. Прокофьева,
Н. Е. Леденцова, А. В. Шуманов, А. Д. Силаев, В. С. Поляков

ОАО "Плутон", г. Москва

В. И. Капустин, В. И. Свитов

МГТУ МИРЭА

Приведена теоретическая модель влияния кислородных вакансий на величину работы выхода оксида бария. Учтен характер влияния поверхностных кислородных вакансий на направление изгиба энергетических зон у поверхности оксида. Методом оптического поглощения экспериментально исследованы параметры электронной структуры кислородных вакансий в объеме оксида бария и некоторых композиций на его основе, определяющие величину "внутренней" работы выхода оксида бария. Впервые экспериментально установлено расщепление электронного уровня кислородных вакансий в оксиде бария, влияние ионного радиуса и валентности легирующих компонентов на величину расщепления электронного уровня и величину эффективного заряда кислородных вакансий в оксиде бария.

КС: термоэлектронная эмиссия, работа выхода, оксид бария, оксидный катод, металлопористый катод, кислородные вакансии, электронная структура, оптическое поглощение, донорные уровни, расщепление электронных уровней

A theoretical model of oxygen vacancies influence on barium oxide work function value has been presented. The pattern of surface oxygen vacancies influence on the bending of energy band direction near the oxide surface is taken into consideration. Optical absorption technique was used for experimental investigation of parameters of electronic structure of oxygen vacancies in the volume of barium oxide and some compositions on its basis defining the value of "internal" work function of barium oxide. For the first time electron level splitting of oxygen vacancies in barium oxide, the influence of ionic radius and valency of alloying components on the value of electronic level splitting and the value of effective charge of oxygen vacancies in barium oxide were experimentally established.

Keywords: thermionic emission, work function, barium oxide, oxide cathode, dispenser cathode, oxygen vacancies, electronic structure, optical absorption, donor level, electron level splitting

1. ВВЕДЕНИЕ

Современный катодный материал мощных электровакуумных приборов представляет собой композит на основе тугоплавкого металла (вольфрам, молибден, тантал), оксида бария (среднетемпературные катоды) или оксида иттрия (высокотемпературные катоды). Как правило, катодный материал содержит ряд дополнительных компонентов: оксиды (стронция, кальция, алюминия, вольфрама, скандия и т. д.) в виде второй фазы или в составе сложного оксида, а

также металлы (осмий, рений, родий, иридий и т. д.) в виде интерметаллического соединения или пленки на поверхности катода.

Для широкозонных полупроводников, к классу которых относится оксид бария, работу выхода можно представить в виде суммы "внутренней" и "внешней" работ выхода. При этом работу выхода ϕ оксида можно записать как

$$\phi = \psi + \chi + V_s, \quad (1)$$

где ψ – "внутренняя" работа выхода, определяемая структурой электронных уровней кислородных вакансий в оксиде и равная в первом приближении [1...3]

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

В соотношениях (1) и (2) χ – электронное сродство оксида; V_s – искривление энергетических зон вблизи поверхности оксида; $(\chi + V_s)$ – "внешняя" работа выхода; ΔE_g – "глубина" электронного уровня кислородных вакансий относительно дна зоны проводимости; N_d – объемная концентрация кислородных вакансий; h – постоянная Планка; m^* – эффективная масса электрона; k – постоянная Больцмана; T – температура.

В многокомпонентных катодных материалах на основе оксида бария возможно внедрение атомов металлов из других компонентов материала (собственно металлов, прочих оксидных фаз) в кристаллическую решетку оксида бария. При этом данные о растворимости других компонентов катодных материалов в оксиде бария отсутствуют [4]. Считается, что их растворимость в оксиде бария равна нулю, хотя линии эвтектики на двойных диаграммах "оксид бария – оксиды кальция, стронция, алюминия, вольфрама, скандия" в принципе не могут доходить до вертикальной линии чистого оксида бария.

Если концентрация внедренных атомов по порядку величины будет меньше, но сопоставима с концентрацией кислородных вакансий (составляющей $10^{24} \dots 10^{26} \text{ м}^{-3}$, то есть 0,1...1 %), их внедрение в кристаллическую решетку не приведет к существенному изменению электронного сродства χ оксида бария, но может сопровождаться изменением величин ψ и V_s . При этом величина "внутренней" работы выхода будет изменяться за счет возможного сдвига электронного уровня кислородных вакансий ΔE_g , а также изменения его структуры, вследствие случайного пространственного распределения внедренных атомов. В то же время изменение величины V_s будет сильно зависеть не только от концентрации внедренных атомов, но и от их валентности. Это связано с возможным изменением характера поверхностных состояний в оксиде бария: от акцепторного типа, присущего поверхностным кислородным вакансиям, до частично скомпенсированного акцепторного типа или до чисто донорного типа, присущего поверхностным вакансиям бария.

В литературе [5...7] изучение структуры донорных уровней кислородных вакансий обычно проводили на основе анализа температурных зависимостей удельного электросопротивления катодных материалов. Было установлено, что в области низких температур энергия активации электропроводности мала, составляет порядка 0,05...0,1 эВ и слабо зависит от состава катодного материала. Низкие значения энергии активации обычно связывали с поверхностной электропроводностью, при этом физически трудно объяснить, что энергия активации поверхностной электропроводности более чем на порядок меньше энергии активации объемной

электропроводности. В то же время в области более высоких температур энергия активации сильно зависит от состава катодного материала и в первом приближении коррелирует с величиной работы выхода материала, а также сильно зависит от предыстории материала, то есть от концентрации кислородных вакансий, как и следует из соотношения (2).

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, определяющего "внутреннюю" работу выхода, то есть возможное его смещение, уширение, изменение распределения плотности электронных состояний. Так как величина ΔE_g для оксида бария составляет порядка 1,5...1,8 эВ, то поставленная задача решалась методом спектроскопии оптического поглощения в диапазоне длин волн 200...1200 нм.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАБОТЫ ВЫХОДА ОКСИДА БАРИЯ

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 [8]. В связи с этим работа выхода стехиометричного оксида бария составит примерно 3,5...3,7 эВ.

Работа выхода оксида бария в реальных катодных материалах составляет 1,8...2,0 эВ, она сильно зависит от «предыстории» катодного материала, то есть определяется отклонением оксида бария от стехиометрии. Такими отклонениями могут быть:

- анионные вакансии (кислородные вакансии) в объеме и на поверхности оксида бария;
- катионные вакансии (вакансии ионов бария) в объеме и на поверхности оксида бария;
- дефекты замещения ионов бария в объеме и на поверхности ионами других элементов.

Отметим, что если ион бария замещается трехвалентным элементом (алюминием, скандием), то такой дефект, в силу общей электронейтральности кристалла, сопровождается образованием катионной вакансии (вакансии ионов бария).

Известно [3, 5...7], 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 [9, 10]. 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 [8]. При наличии в кристалле оксида бария только кислородных вакансий на его поверхности формируются локализованные состояния акцепторного типа, а при наличии кислородных вакансий и вакансий ионов бария на поверхности формируются локализованные состояния и акцепторного, и донорного типов [11].

На рис. 1 приведена энергетическая схема оксида бария, содержащего только кислородные вакансии. Здесь 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.

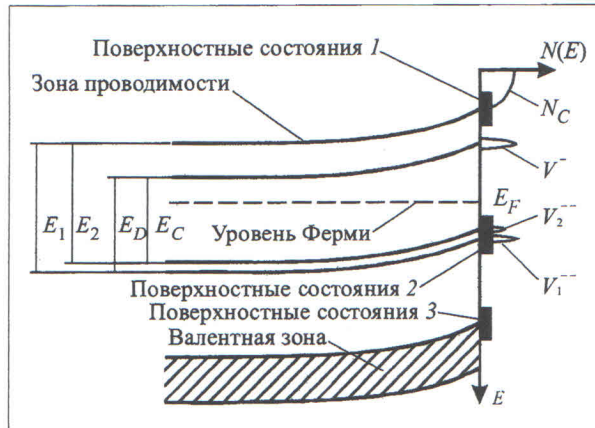


Рис. 1. Энергетическая схема оксида бария

Величина поверхностной концентрации кислородных вакансий N_s в работах [12, 13] была найдена методами теории абсолютных скоростей реакций в рамках трехуровневой модели состояния атома кислорода вблизи поверхности оксида, схематично показанной на рис. 2.

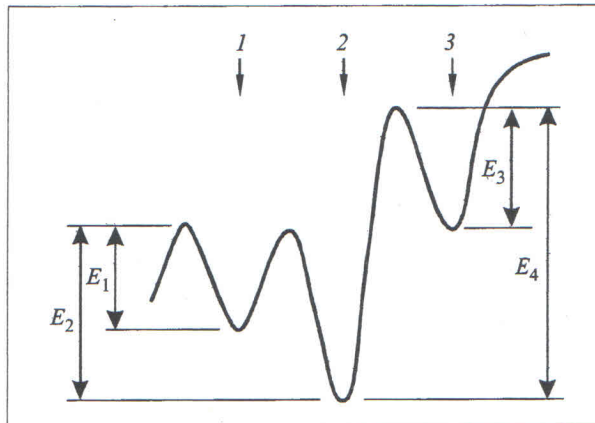


Рис. 2. Трехуровневая модель состояния атома кислорода вблизи поверхности оксида:
 1 – атом кислорода в объеме оксида; 2 – атом кислорода в верхнем монослое оксида;
 3 – адсорбированный атом кислорода; $E_1 \dots E_4$ – энергии активации соответствующих переходов между состояниями

В общем случае величина поверхностной концентрации кислородных вакансий равна [11, 12]

$$N_s = N_{s0} \frac{\exp\left(-\frac{E_4 - E_1}{kT}\right) + \frac{aN_A}{N_{s0}} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_4 - E_1}{kT}\right) + \frac{aN_A}{N_{s0}} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) + \frac{N_A}{N_{s0}} \exp\left(-\frac{E_3 - E_1}{kT}\right)}, \quad (3)$$

где a – параметр кристаллической решетки оксида; N_{s0} – поверхностная плотность атомов в решетке; N_A – поверхностная плотность адсорбированных атомов кислорода; k – постоянная Больцмана; T – температура. В практически важном случае (вакуум и не слишком низкая температура) выражение (3) упрощается

$$N_s = N_{s0} \left\{ \exp\left(-\frac{E_4 - E_1}{kT}\right) + \frac{aN_D}{N_{s0}} \left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \right\}. \quad (4)$$

На рис. 3 и 4 в соответствии с [12, 13] приведены расчетные зависимости работы выхода оксида бария от температуры и объемной концентрации кислородных вакансий.

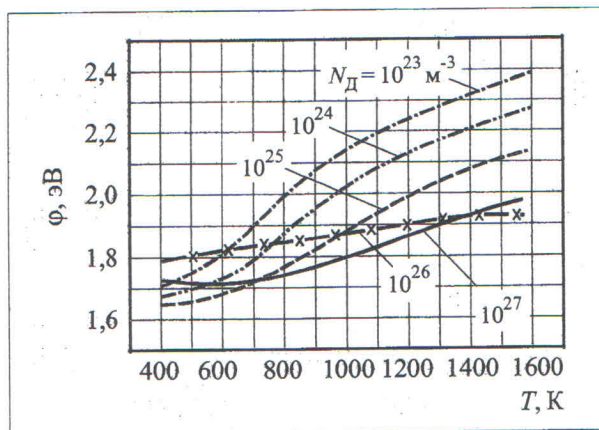


Рис. 3. Температурные зависимости работы выхода оксида бария при различных значениях концентрации кислородных вакансий в его объеме

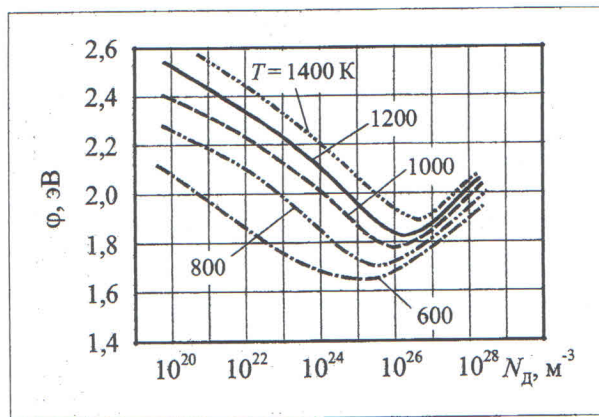


Рис. 4. Зависимости работы выхода оксида бария от концентрации кислородных вакансий в его объеме при различных значениях температуры

Для не слишком низких значений температуры и концентрации кислородных вакансий система уравнений, описывающая термоэмиссию оксидов [12, 13], позволяет представить работу выхода в виде аналитического выражения, удобного для изучения динамики изменения термоэмиссионных характеристик катодных материалов:

$$\varphi = \Delta E_g + \chi - 2(E_4 - E_1) + kT \ln \left[\frac{e^{*2} N_{s0}^2 \left(1 + \frac{aN_D}{N_{s0}} \exp\left(-\frac{E_2 - E_4}{kT}\right)\right)^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT N_D} \right], \quad (5)$$

где ε , ε_0 – диэлектрические постоянные; e^* – величина эффективного заряда кислородной вакансии. Из соотношения (5) следует, что работа выхода оксида бария имеет минимальное значение при концентрации кислородных вакансий $N_{D,\min}$ в объеме оксида и температуре T , связанных соотношением

$$N_{D,\min} = \frac{N_{s0}}{a} \exp\left(-\frac{E_4 - E_2}{kT}\right). \quad (6)$$

При этом минимальная работа выхода полностью активированного оксида равна

$$\varphi_{\min} = \Delta E_g + \chi - (E_2 - E_1) - (E_4 - E_1) + kT \ln\left(\frac{4ae^{*2} N_{s0}}{\varepsilon \varepsilon_0 kT}\right). \quad (7)$$

Выражение (7) показывает, что величина минимальной работы выхода зависит от положения уровня кислородных вакансий, его смещения и уширения при легировании оксида бария, от энергии связи атома кислорода в верхнем монослое оксида, а также от изменения величины эффективного заряда кислородной вакансии при легировании оксида бария.

3. 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...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.

Технология приготовления экспериментальных образцов была следующей. В качестве исходных компонентов были использованы компоненты, входящие в состав металлопористых и оксидных катодов: карбонаты бария, кальция, стронция, оксиды алюминия и скандия, а также порошок вольфрама. Порошки были смешаны в молярных пропорциях, отнесенных к чистым оксидам, для приготовления составов, приведенных в табл. 1 и 2. После тщательного перемешивания компонентов образцы материалов помещали в молибденовые лодочки с алундированным молибденовым вкладышем на никелевых пластинах и спекали "насыпью" в вакууме при температуре 1200 °С в течение 2 ч. Затем спеки были раздроблены в ступке, взяты расчетные навески, из которых прессовали таблетки диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм. Исходными положениями при исследованиях были следующие:

- ионы металлов из дополнительных к оксиду бария компонентов материалов в процессе спекания компонентов внедряются в решетку оксида бария до максимальной растворимости;
- области оптического поглощения неразложившихся карбонатов и оксидов алюминия и скандия лежат вне используемого в исследованиях оптического диапазона;
- в спектрах поглощения могут присутствовать линии поглощения на гидроксильных группах, внедрившихся в оксид бария;
- из-за большого отношения объема частиц материалов образцов к их поверхности переходы, связанные с поверхностными состояниями, в спектрах не наблюдаются.

Таблица 1

**Положение пиков оптического поглощения
в оксиде бария и композициях на его основе**

№ п/п	Состав, моль	E_A , эВ	E_B , эВ	E_C , эВ	E_D , эВ	E_E , эВ	E_1 , эВ	E_2 , эВ
1	BaO	1,13	1,28	1,32	1,38	1,63	1,76	1,73
2	0,9BaO·0,1CaO	1,16	–	1,35	1,41	1,59	1,83	1,77
3	0,9BaO·0,1Al ₂ O ₃	1,11	–	1,31	1,39	–	1,81	1,75
4	0,9BaO·0,1W	1,14	–	1,34	1,41	1,62	1,80	1,74
5	0,9BaO·0,1Sc ₂ O ₃	1,09	1,34	1,40	1,42	1,58	1,79	1,76
6	2,5BaO·0,4CaO·Al ₂ O ₃	1,05	–	1,36	1,44	1,59	1,78	1,74
7	BaO·0,2CaO·1,2SrO	1,16	–	1,36	1,41	1,62	1,81	1,77

Таблица 2

**Параметры электронной структуры
оксида бария и композиций на его основе**

№ п/п	Состав, моль	Δ_1 , мэВ	Δ_2 , мэВ	$\Delta_{Cp.}$, мэВ	e^*	E_{v-} , эВ	ΔE_g , эВ	R , отн. ед.	z
1	BaO	25	64	45	1,39	1,35	1,75	1,0	+2
2	0,9BaO·0,1CaO	64	66	65	1,57	1,38	1,80	0,75	+2
3	0,9BaO·0,1Al ₂ O ₃	53	71	62	1,66	1,36	1,78	0,41	+3
4	0,9BaO·0,1W	56	79	68	1,44	1,38	1,77	0,47	+6
5	0,9BaO·0,1Sc ₂ O ₃	33	16	25	1,46	1,41	1,78	0,60	+3
6	2,5BaO·0,4CaO·Al ₂ O ₃	33	82	58	1,31	1,40	1,76	0,52*	+2,7*
7	BaO·0,2CaO·1,2SrO	45	45	45	1,64	1,39	1,79	0,86*	+2*

На рис. 5 приведен исходный спектр поглощения оксида бария, снятый с экрана компьютера в режиме "Print Screen", в координатах $X_1 = \lambda$ и $Y_1 = I_{\text{погл.}}/I_0$, где λ – длина волны оптического излучения, нм; $I_{\text{погл.}}$ – интенсивность поглощенного излучения; I_0 – интенсивность излучения, падающего на образец. Стрелкой на рис. 5 отмечено место переключения призм спектрометра, сопровождающееся «ступенькой» на спектре. Обработку спектров проводили с использованием известных соотношений для оптического поглощения диэлектриков и с соответствующими последовательными преобразованиями координат спектров.

На рис. 6 приведен спектр поглощения, очищенный от шумов (путем усреднения по 10 точкам), представленный в координатах $Y_1 \div X_2$, где

$$X_2 = \frac{hc}{\lambda e} = \frac{1239,8}{X_1}, \text{ эВ.} \quad (8)$$

В соотношении (8) h – постоянная Планка; c – скорость света; e – заряд электрона.

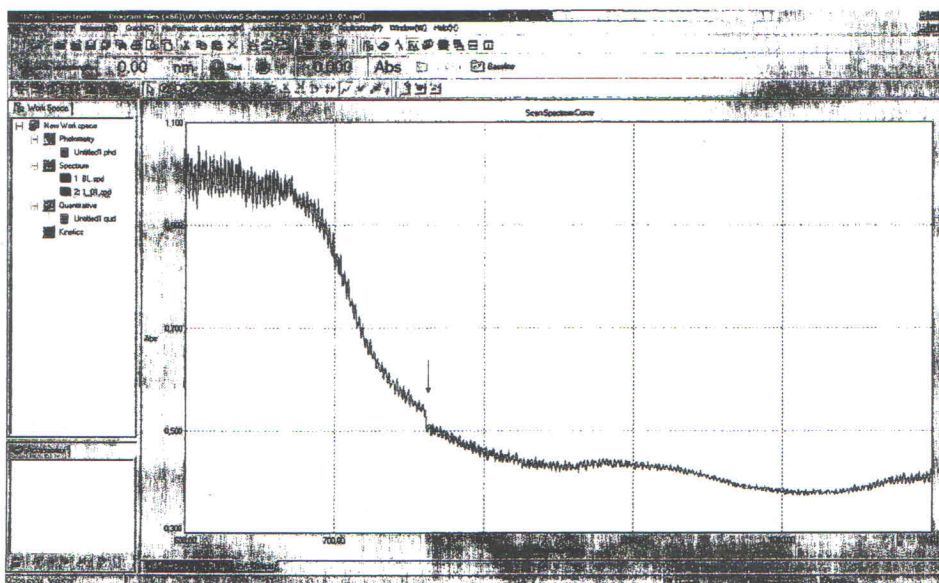


Рис. 5. Исходный спектр поглощения оксида бария до его обработки

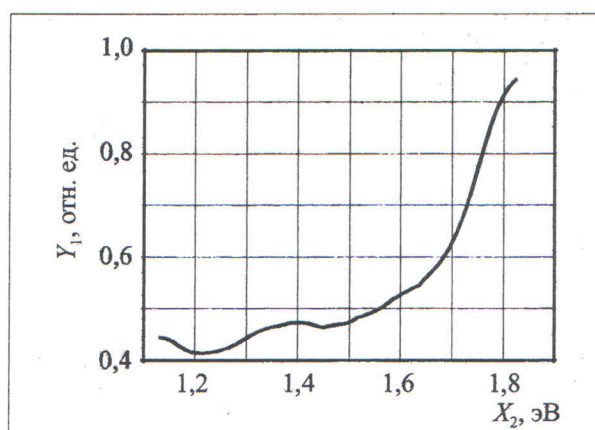


Рис. 6. Спектр поглощения оксида бария после очистки от шумов

Поглощение света в оптической среде, энергетическая схема которой представлена на рис. 1, можно представить в виде [14]

$$I_{\text{прош}} = I_0 \exp \left\{ -x \left[\sum \alpha_i (\text{OH}^-) + \alpha_p + \alpha_{\text{инфр}} + \alpha(E_1) + \alpha(E_2) + \alpha(E_C) + \alpha(E_D) \right] \right\}. \quad (9)$$

В соотношении (9) $I_{\text{прош}}$ – интенсивность прошедшего излучения; x – толщина образца; $\alpha_i(\text{OH}^-)$ – коэффициенты затухания при поглощении света на трех модах колебаний гидроксильных групп; α_p – 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.

На рис. 7 приведена схема вычитания из спектра пропускания оксида бария спектра рэлеевского рассеяния света, так как $\alpha_p \sim \lambda^{-4}$ [14]. Для этого спектр рис. 6 перестроен в координатах $Y_2 \div X_3$, где

$$Y_2 = -\frac{1}{x} \ln[1 - Y_1], \text{ м}^{-1}; \quad X_3 = [X_2]^4, \text{ эВ}^4. \quad (10)$$

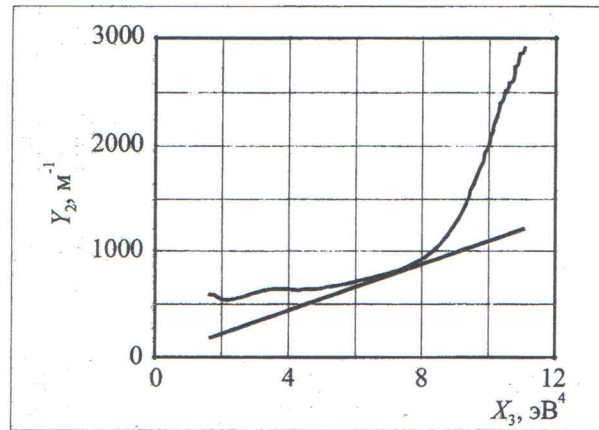


Рис. 7. Схема вычитания из спектра пропускания оксида бария спектра рэлеевского рассеяния

В данных координатах спектр рэлеевского рассеяния имеет вид прямой линии, приведенной на рис. 7, которую и следует вычесть из спектра пропускания оксида бария.

На рис. 8 приведена схема вычитания спектра инфракрасного поглощения света из спектра пропускания оксида бария. При сильном инфракрасном поглощении его коэффициент затухания можно представить в виде [14]

$$\alpha_{\text{инфр}} = K_1 \exp[-K_2(X_2)] \cong K_1 - K_1 K_2(X_2), \quad (11)$$

где K_1 и K_2 – константы, что позволяет вычесть его путем перестройки графика пропускания оксида бария в координатах $Y_3 \div X_2$, где

$$Y_3 = (Y_2 - \text{прямая рис. 7}). \quad (12)$$

Прямая, приведенная на рис. 8, соответствует спектру инфракрасного поглощения на колебаниях кристаллической решетки оксида бария.

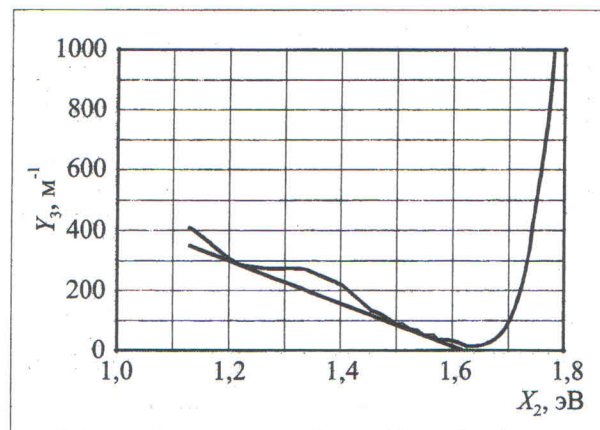


Рис. 8. Схема вычитания из спектра пропускания оксида бария спектра инфракрасного поглощения

На рис. 9 приведен спектр пропускания оксида бария после вычитания спектра инфракрасного поглощения, то есть посторенный в координатах $Y_4 \div X_2$, где

$$Y_4 = (Y_3 - \text{прямая рис. 8}) \quad (13)$$

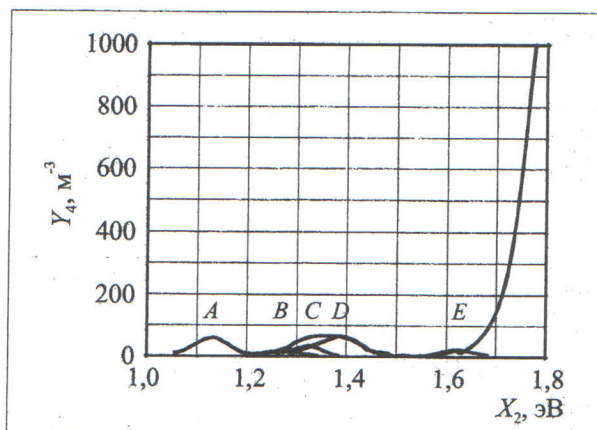


Рис. 9. Спектр пропускания оксида бария после вычитания спектров рэлеевского и инфракрасного поглощения

В результате в спектре пропускания оксида бария легко выделяются пять Гауссовых пиков поглощения, из которых пики A , B и E относятся к поглощению на гидроксильных группах, а пики C и D соответствуют переходам, показанным на рис. 1. Положения всех пиков поглощения оксида бария и других исследованных образцов приведены в табл. 1. Отметим, что пики B и E наблюдаются не у всех исследованных образцов материалов, что отмечено в табл. 1 прочерками, при этом дисперсия всех пиков составляет $0,03 \dots 0,07$ эВ.

Для нахождения значений энергий E_1 и E_2 следует учесть, что соответствующие коэффициенты поглощения можно представить в виде

$$\alpha(E_1) = A_1(E - E_1)^{1/2}; \quad \alpha(E_2) = A_2(E - E_2)^{1/2}. \quad (14)$$

На рис. 10 приведен спектр пропускания оксида бария в координатах $Y_5 \div X_2$, где

$$Y_5 = (Y_4)^2. \quad (15)$$

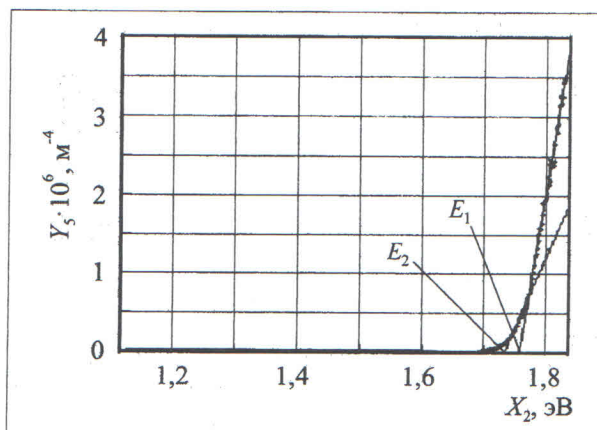


Рис. 10. Спектр пропускания оксида бария в координатах, позволяющих определить параметры E_1 и E_2

Значения E_1 и E_2 можно найти, экстраполируя прямолинейные участки правой части спектра к нулевой линии. Эти значения для оксида бария, а также для других исследованных образцов приведены в табл. 1. Погрешность определения данных параметров лежит в интервале 0,02...0,04 эВ и определяется шумами, которые остаются после сглаживания соответствующих исходных спектров пропускания.

Так как коэффициенты A_1 и A_2 пропорциональны плотности заполненных состояния V_1^{--} и V_2^{--} соответственно в нижней и верхней подзонах двухзарядной кислородной вакансии, это позволяет определить величину эффективного заряда кислородной вакансии e^* :

$$e^* = (1 + A_2 / A_1). \quad (16)$$

Значения данного параметра для всех исследованных образцов приведены в табл. 2.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены сводные данные по параметрам электронных переходов, соответствующих схеме рис. 1, для всех исследованных образцов. В табл. 2 приведены параметры расщепления основного состояния кислородных вакансий, определенные по соответствующим переходам, и их усредненные значения

$$\Delta 1 = (E_1 - E_2); \quad \Delta 2 = (E_D - E_C); \quad \Delta \text{Ср.} = (\Delta 1 + \Delta 2) / 2. \quad (17)$$

В табл. 2 приведены также энергетические характеристики двухзарядной и однозарядной кислородных вакансий ΔE_g и E_{V^-} , где

$$\Delta E_g = (E_1 + E_2) / 2; \quad E_{V^-} = (E_C + E_D) / 2. \quad (18)$$

Для дальнейшего анализа результатов в табл. 2 приведены и значения ионных радиусов компонентов материалов относительно ионного радиуса бария [15], а также их формальные валентности. Для многокомпонентных материалов значения ионных радиусов и валентностей усреднены по составам композиций и отмечены звездочками.

На рис. 11 показаны зависимости ΔE_g и E_{V^-} от величины ионного радиуса легирующих компонентов. Значения для чистого оксида бария также приведены на графиках для анализа изменения указанных величин. Как и следовало ожидать, величина ΔE_g оксида бария при его

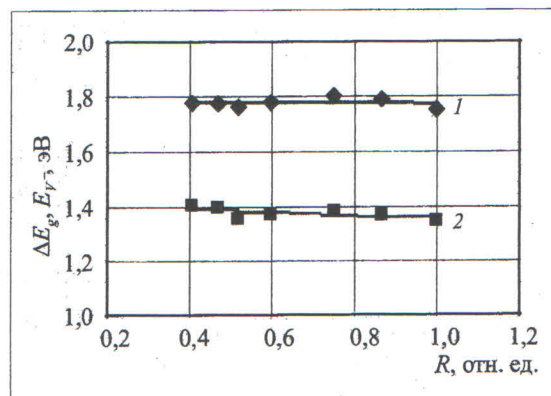


Рис. 11. Зависимости ΔE_g (кривая 1) и E_{V^-} (кривая 2) от величины ионного радиуса легирующих компонентов в оксиде бария

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. Особо отметим, что различие валентностей легирующих компонентов на кривых рис. 11 не проявляется.

На рис. 12 приведена зависимость ΔC_p для исследованных материалов (их номера соответствуют номерам в табл. 1 и 2) от величины ионного радиуса. Для всех исследованных образцов, кроме образца, содержащего оксид скандия, расщепление электронного уровня растет при уменьшении ионного радиуса, то есть при увеличении легирующего элемента. Если в первом приближении принять, что величина расщепления электронного уровня пропорциональна концентрации легирующих примесей C_{max} и разнице ионных радиусов бария и легирующих элементов ($1 - R$), то есть

$$\Delta C_p \approx C_{max}(1 - R), \quad (19)$$

то из соотношения (19) можно оценить изменение концентрации легирующих примесей. Соответствующая зависимость от ионного радиуса легирующих компонентов (кроме ионов скандия), нормированная на концентрацию кальция, приведена на рис. 13. Как и следовало ожидать, с уменьшением ионного радиуса легирующего элемента его максимальная растворимость заметно уменьшается и слабо зависит от валентности легирующего элемента.

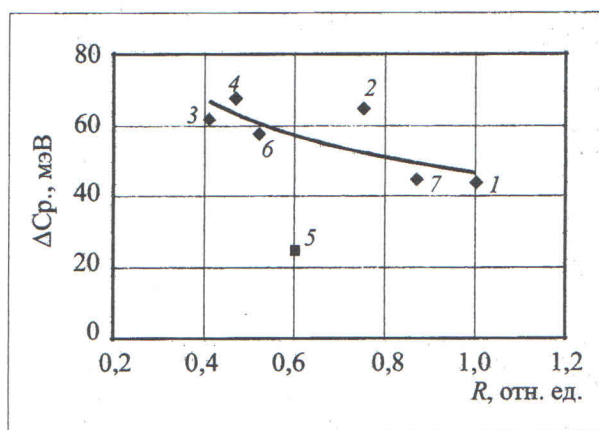


Рис. 12. Зависимость ΔC_p для исследованных материалов от величины ионного радиуса

Чтобы понять особое положение скандия на рис. 12, отметим следующее. При образовании в кристаллической решетке вакансии, в частности 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 % [16] с соответствующими изменениями межатомного расстояния. Поэтому можно предположить, что легирующие элементы (кроме скандия) располагаются в первой координационной сфере вокруг вакансии, а скандий – во второй координационной сфере. Естественно, что 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 (во второй координационной сфере оно в 2-3 раза больше, чем в первой) 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 [17]. При этом данный эффект может более существенно повлиять на изменение работы выхода материала по сравнению эффектом влияния вакансий ионов бария, которые возникают не только при легировании оксида бария скандием, но и при легировании вольфрамом, алюминием и другими элементами с валентностью больше двух.

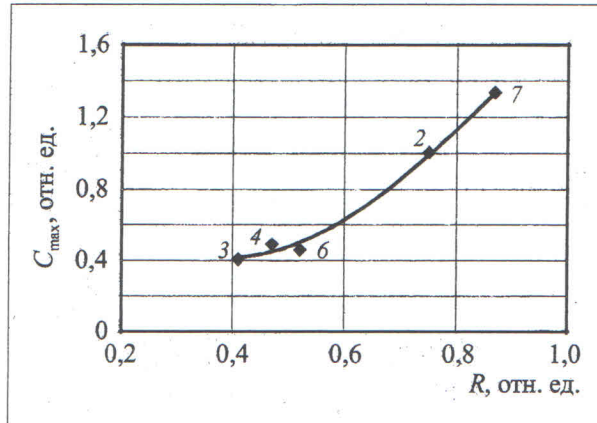


Рис. 13. Зависимость относительной растворимости легирующих элементов в оксиде бария от их ионного радиуса

На рис. 14 приведены зависимости величины эффективного заряда кислородной вакансии от ионного радиуса легирующего компонента. Экспериментальные данные показывают, что данный параметр определяется валентностью легирующих компонентов (кривая А – элементы с валентностью +2, кривая В – элементы с более высокой валентностью), ионным радиусом легирующих компонентов и не зависит от их распределения по координационным сферам вокруг кислородной вакансии.

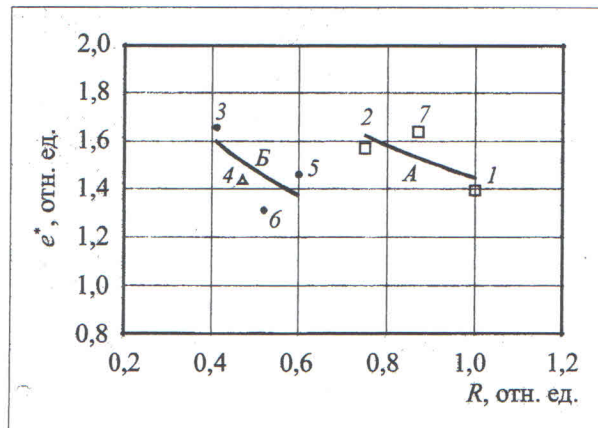


Рис. 14. Зависимости величины эффективного заряда кислородной вакансии от ионного радиуса легирующего компонента

5. ВЫВОДЫ

1. Методом оптического поглощения экспериментально исследованы параметры электронной структуры кислородных вакансий в объеме оксида бария и некоторых композиций на его основе, определяющие величину "внутренней" работы выхода оксида бария.
2. Впервые экспериментально установлено расщепление электронного уровня кислородных вакансий в оксиде бария, 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрецов, Л. Н. Эмиссионная электроника / Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова. — М.: Наука, 1966. — 564 с.
2. Кульварская, Б. С. К вопросу об оценке влияния поверхностных и объемных эффектов на величину работы выхода катодных материалов из окислов / Б. С. Кульварская // Изв. АН СССР, Сер. физ. — 1976. — Т. 40, № 12. — С. 1345 — 1349.
3. Киреев, П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. — М.: Высшая школа, 1975. — 584 с.
4. Schoenbeck, L. Investigation of reactions between barium compounds and tungsten in a simulated reservoir hollow cathode environment / L. Schoenbeck // Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. — Georgia Institute of Technology, February 2005. — 118 p.
5. Zalm, P. Thermionic cathodes / P. Zalm // Adv. In Electronics and El. Phys. Acad. Press. N.Y.-Lon. — 1968. — Vol. 25. — P. 211 — 272.
6. Никонов, Б. П. Термоэлектронная эмиссия оксидного катода в потоке бария / Б. П. Никонов, К. С. Бейнар // Радиотехника и электроника. — 1970. — Т. 15, № 6. — С. 1272 — 1282.
7. Никонов, Б. П. Оксидный катод / Б. П. Никонов. — М.: Энергия, 1979. — 240 с.
8. Дэвисон, С. Поверхностные (Таммовские) состояния / С. Дэвисон, Дж. Левин. — М.: Мир, 1973. — 232 с.
9. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис; пер. с англ. — Том 1. — М.: Мир, 1982. — 368 с.
10. Лившиц, И. М. Введение в теорию неупорядоченных систем / И. М. Лившиц, С. А. Гредескул, Л. А. Пастур. — М.: Наука, 1982. — 358 с.
11. Ли, И. П. Физико-химические особенности "скандатных" катодных материалов / И. П. Ли, В. И. Капустин, Н. Е. Леденцова и др. // Научно-технические технологии. — 2014. — Т. 15, № 11. — С. 40 — 49.
12. Капустин, В. И. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария / В. И. Капустин // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1991. — Т. 55, № 12. — С. 2455 — 2458.
13. Капустин, В. И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов / В. И. Капустин // Перспективные материалы. — 2000. — № 2. — С. 5 — 17.
14. Янг, М. Оптика и лазеры, включая волоконную оптику и оптические волноводы / М. Янг; пер. с англ. — М.: Мир, 2005. — 541 с.
15. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов: справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Изд-во Металлургия, 1969. — 456 с.
16. Смирнов, А. А. Теория сплавов внедрения / А. А. Смирнов. — М.: Наука, 1979. — 368 с.
17. Gartner, G. Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD / G. Gartner, P. Geintter, A. Ritz // Appl. Surf. Sci. — 1997. — No 111. — P. 11 — 17.

Статья поступила 12 февраля 2015 г.