

# Теория термоэмиссии скандатных катодов

В.И. Капустин\*, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко  
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 скандия в кристаллитах оксида бария в зависимости от размеров кристаллитов в наноразмерной области приводят к формированию на поверхности кристаллитов доменов различных типов, обогащенных атомами скандия и характеризующихся пониженной работой выхода. Предложена физическая модель и проведены теоретические расчеты зависимости работы выхода доменов от температуры и концентрации кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария, легированных атомами скандия, для различных типов доменов.

## The Theory of Thermoionic Emission of the Scandate Cathodes

V.I. Kapustin\*, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalenko  
Moscow, JSC «Pluton», Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st., 11

\*Moscow, Moscow Technological University (MIREA), Vernadskiy av., 78

Depending on the size of the crystallites in the nanoscale region, microscopic scandium in barium oxide crystallites leads to the formation of domains of various types enriched with scandium atoms and characterized by a low work function on the surface of crystallites. A physical model is proposed and theoretical calculations are performed of the dependence of the work function of the domains on temperature and the concentration of oxygen vacancies in barium oxide doped with scandium atoms for various types of domains.

В литературе имеется множество публикаций о свойствах скандатных катодов - металлопористых катодах, дополнительно содержащих скандий в виде оксида или интерметаллида скандия, которые обеспечивают получение плотности тока катода до 400 А/см<sup>2</sup> [1]. Основными недостатками скандатных катодов являются плохая воспроизводимость технологий их изготовления. До настоящего времени в литературе отсутствует теория скандатных катодов.

Задача создания промышленных образцов скандатных катодов подразумевает ответ на следующие вопросы: какой структурой поверхности должен обладать скандатный катод; какая технология может обеспечить формирование такой структуры; какие физико-химические процессы в материале катода могут обеспечить стабильность такой структуры. Данная статья посвящена разработке теории скандатных катодов, основанной на представлениях об определяющей роли кислородных вакансий и роли микропримесей в формировании их эмиссионных свойств.

На рис. 1а приведена энергетическая схема оксида бария, содержащего кислородные вакансии, которые в объеме оксида бария являются дефектами донорного типа, а на поверхности – дефектами акцепторного типа [2-3].

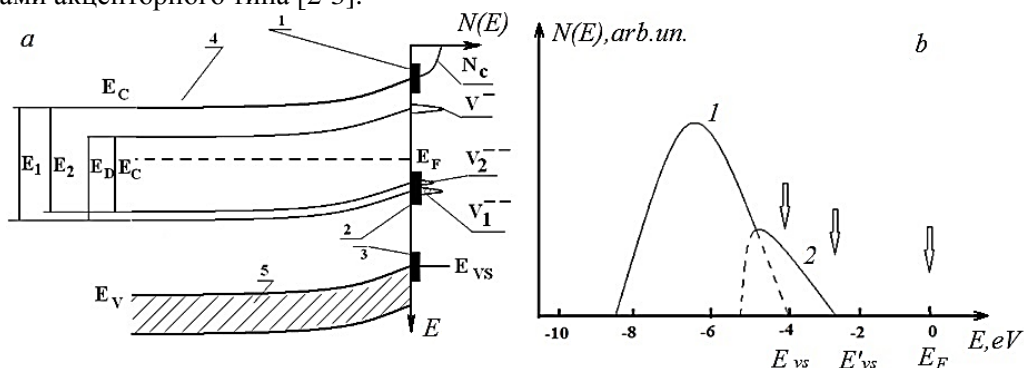


Рис. 1. Энергетическая схема оксида бария (а) и структура верху валентной зоны (б)

На рис. 1 обозначено: 1 и 3 – собственные поверхностные состояния оксида, 2 – поверхностные состояния, связанные с кислородными вакансиями, 4 – зона проводимости, 5 – валентная зона,  $E_C$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_V$  и  $E_{VS}$  – уровень верха валентной зоны в объеме и на поверхности оксида соответственно,  $N_C$  – плотность состояний в зоне проводимости,  $V_1^{2-}$  и  $V_2^{2-}$  – 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 при оптическом возбуждении.

Микропримеси в кристаллитах оксида бария влияют на величину расщепления уровня кислородных вакансий и на смещение валентной зоны за счет появления в ней дополнительной зоны, как показано на рис. 1б [4-5], где 1 – основная валентная зона, 2 – область дополнительной зоны,  $E_{VS}$  – положение верхнего края дополнительной области валентной зоны.

На рис. 2а приведены экспериментальные данные [4-5] по величине расщепления электронного уровня кислородных вакансий в зависимости от ионного радиуса легирующего элемента  $R_i$  относительно ионного радиуса бария  $R_{Ba}$ , а на рис. 2б – данные по зависимости параметра  $(E_V - E_F)$  от относительного ионного радиуса микропримесей. Из рис. 2 следует, что при величине ионного радиуса микропримесей в интервале 0,5-0,7 от ионного радиуса бария имеет место повышенная растворимость микропримесей в оксиде бария с формированием дополнительной области в валентной зоне, а также упорядочение кислородных вакансий в объеме BaO.

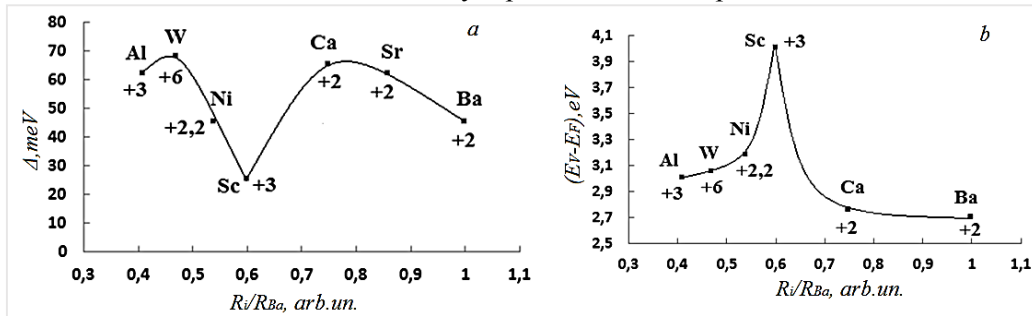


Рис. 2. Расщепление уровня вакансий (а) и сдвиг валентной зоны (б) BaO при его легировании

В работе [6] с использованием эмиссионного микроскопа было показано, что структура поверхности скандатного катода имеет доменный характер со средним расстоянием между доменами 300 нм и средним размером доменов 28 нм.

На рис. 3а приведена обобщенная схема структуры поверхности кристаллитов оксида бария в скандатном катоде. На рис. 3а обозначены положения атомов кислорода: 1 – вблизи поверхностного атома Ba во втором монослое; 1' – вблизи поверхностного атома Sc во втором монослое; 2 – между атомами Ba в первом монослое; 2' – между атомами Sc и Ba в первом монослое; 2'' – между двумя атомами Sc в первом монослое; 3 – атома кислорода, адсорбированного на атоме Ba; 3' – атома кислорода, адсорбированного на атоме Sc; 4 – атома кислорода в объеме кристаллита BaO, 5 – атома Ba, адсорбированного на атоме кислорода.

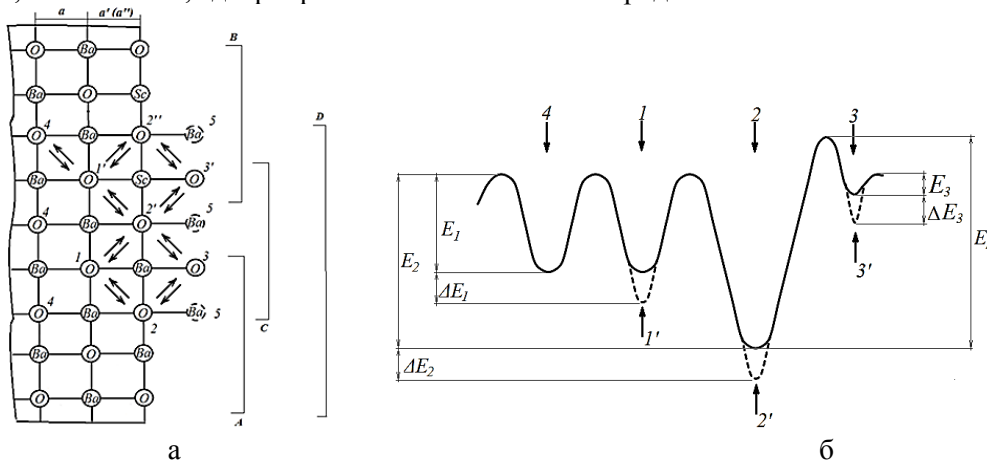


Рис. 3. Схема вариантов структуры поверхности BaO (а) и энергия связи кислорода (б)

Стрелками на рис. 3а показаны переходы атомов кислорода из занятых в вакантные узлы. Справа квадратными скобками указаны возможные варианты структуры поверхности: А – кристаллиты чистого оксида бария, В – поверхностные домены из атомов скандия и кислорода, С – поверхностные домены из чередующихся атомов скандия, кислорода и бария, D – поверхностные домены с содержанием атомов скандия, соответствующим его объемному содержанию.

На рис. 3б приведена диаграмма энергии связи атомов кислорода в чистом ВаО (сплошная) и в ВаО с внедренным атомом Sc на поверхности (пунктирная). Цифры на рис. 3б соответствуют положениям атомов кислорода в узлах кристаллической решетки на рис. 3а. Из-за наличия оборванных химических связей справа от верхнего поверхностного монослоя на рис. 3а, должны выполняться соотношения для межплоскостных расстояний  $a' < a$ ;  $a'' < a$ , где  $a$  – межплоскостное расстояние в объеме оксида бария,  $a'$  – межплоскостное расстояние на поверхности чистого оксида бария,  $a''$  – межплоскостное расстояние на поверхности при наличии на ней атомов скандия. При этом значение параметра  $a$  для нанокристаллитов ВаО будет меньше его значения для массивного ВаО, а отклонение значений  $a'$  и  $a''$  от параметра  $a$  для нанокристаллитов ВаО будет различным из-за различия ионных радиусов бария и скандия. Так как ионный радиус скандия меньше ионного радиуса бария, энергетически выгодным будет соотношение  $a'' < a'$ . Физически это означает, что энергетически выгодным будет формирование на поверхности нанокристаллитов ВаО доменов с поверхностными атомами скандия в верхнем монослое ВаО.

Изменения энергии связи атома кислорода вблизи атома скандия относительно ее значения вблизи атома бария можно оценить по величине энтальпии образования оксидов бария и скандия на одну связь барий-кислород в оксиде бария, равную 2,90 эВ, или скандий-кислород в оксиде скандия, равную 3,30 эВ [7]. Поэтому величина  $\Delta E_1$  для атома кислорода во втором монослое вблизи атома скандия будет равна 0,40 эВ, величина  $\Delta E_3$  для адсорбированного на атоме скандия кислорода будет равна 0,40 эВ, а величину  $\Delta E_2$  можно принять равной 0,40 эВ для атома кислорода у изолированного атома скандия в положении 2', и равной 0,80 эВ, если атом кислорода в верхнем монослое находится между двумя атомами скандия в положении 2''.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [8], скорость каждого перехода, обозначенного стрелкой на рис. 3а, будет равна

$$v = \frac{kT}{h} C_A P_B \frac{f_{\ddagger}}{f_A f_B} \exp(-\varepsilon/RT), \quad (1)$$

где  $C_A$  – концентрация атомов кислорода в положении А;  $P_B$  – вероятность того, что положение В занято вакансией;  $f_A$  и  $f_B$  – суммы состояний атома А и вакансии В;  $f_{\ddagger}$  – сумма состояний активированного атома А на вершине потенциального барьера между состояниями А и В;  $\varepsilon$  – энергия активации перехода, равная по величине потенциальному барьеру между состояниями А и В;  $k$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка;  $T$  – температура.

С учетом наличия (скандатный катод) или отсутствия (металлопористый катод) атомов скандия, растворенных в кристаллитах ВаО, а также с учетом влияния размера кристаллитов на параметр кристаллической решетки в его объеме или межплоскостного расстояния между первым и вторым поверхностными монослоями кристаллита, могут иметь место четыре варианта структуры поверхности кристаллитов, обозначенные на рис. 3а.

**В варианте А** в кристаллитах отсутствуют примесные атомы скандия, при этом поверхностная концентрация кислородных вакансий находится из равенства скоростей переходов между состояниями в соответствии с рис. 3а. В результате выражение для поверхностной концентрации кислородных вакансий  $N_S(A)$  имеет вид, полученный ранее в работах [2-3]

$$N_S(A) = N_{S0} \exp\left(-\frac{E_4 - E_1}{kT}\right) + a N_D \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right). \quad (2)$$

В выражении (2)  $N_{S0}$  – поверхностная плотность кислородных узлов,  $N_D$  – объемная концентрация кислородных вакансий, сформированная на этапе активирования катода. При численных расчетах было принято:  $(E_4 - E_1) = 0,80$  эВ;  $(E_2 - E_1) = 0,50$  эВ, что обеспечивают согласие расчетных и экспериментальных данных для плотности тока термоэмиссии чистого ВаО [2-3].

**В варианте В** все поверхностные узлы катиона заняты атомами скандия, то есть на поверхности кристаллита ВаО сформировались домены с поверхностными атомами скандия. Для этого случая  $\Delta E_1 = 0,40$  эВ;  $\Delta E_2 = 0,80$  эВ =  $2\Delta E_1$ , и в итоге выражение для поверхностной концентрации кислородных вакансий  $N_S(B)$  имеет вид

$$N_S(B) = \left[ N_{S0} \exp\left(-\frac{E_4 - E_1 + \Delta E_2 - \Delta E_1}{kT}\right) + a N_D \exp\left(-\frac{E_2 - E_1 + \Delta E_1}{kT}\right) \right]. \quad (3)$$

В варианте С, если размер кристаллитов ВаО возрастает по сравнению с размером кристаллитов в варианте В, может иметь место чередование атомов бария и скандия в верхнем монослое кристаллитов, то есть формируется домен с поверхностным чередованием катионов различного типа и с различающимися ионными радиусами. Для этого случая выражение для поверхностной концентрации кислородных вакансий будет иметь вид

$$N_S(C) = 4 \left[ N_{SO} \exp\left(-\frac{E_4 - E_1 + \Delta E_2}{kT}\right) + a N_D \exp\left(-\frac{E_2 - E_1 + \Delta E_2}{kT}\right) \right], \quad (4)$$

В варианте D при малой концентрации атомов скандия С, растворенных в кристаллитах ВаО концентрация кислородных вакансий на поверхности составит

$$N_S(D) = C \cdot N_S(C) + (1 - C) \cdot N_S(A), \quad (5)$$

то есть мало отличается от варианта А.

В соответствии с теорией поверхности ионных кристаллов [9], к классу которых относятся и оксид бария, кислородные вакансии, которые в объеме оксида образуют донорный уровень в запрещенной энергетической зоне, на поверхности оксида формируют локализованные поверхностные состояния акцепторного типа, что приводит к искривлению энергетических зон оксида вверх. Искривление зон обусловлено зарядом локализованных поверхностных состояний с поверхностной плотностью  $q_s = e^* N_s$ , где  $e^*$  - величина эффективного заряда кислородной вакансии, которая для простоты принята нами равной заряду электрона.

В работах [2-3] была предложена методика расчета величины искривления зон в соответствии с уравнением

$$2\varepsilon\varepsilon_0 kT \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{V}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) - 2 \right] = \left[ \frac{e^* N_s}{1 + \sqrt{\frac{2N_C}{N_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_g - 2V}{kT}\right)}} \right]^2, \quad (6)$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость оксида,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая постоянная,  $V$  - величина искривления энергетических зон у поверхности,  $\Delta E_g$  - расстояние между уровнем кислородных вакансий и дном зоны проводимости в объеме оксида,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $N_C = 2(2\pi m^* kT/\hbar)^{3/2}$  - эффективное число состояний в зоне проводимости оксида,  $m$  - масса электрона,  $\hbar$  - постоянная Планка.

Для полупроводников с широкой запрещенной зоной, к классу которых относится большинство оксидов элементов ПА - ША подгрупп Периодической системы, величину работы выхода можно представить в виде суммы «внутренней» и «внешней» работ выхода, а также вклада в работу выхода величины искривления зон у поверхности оксида в виде выражения

$$\varphi = \psi + \chi + V, \quad (7)$$

где  $\psi$  - величина «внутренней» работа выхода, равная

$$\psi = \frac{\Delta E_g}{2} + kT \ln \left[ \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{N_D h^3} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

$h$  - постоянная Планка,  $m^*$  - эффективная масса электрона,  $\chi$  - величина электронного сродства оксида бария, принятая равной 0.8 eV.

Для варианта А на рис. 4а приведены результаты численных расчетов зависимости величины работы выхода  $\varphi(A)$  чистого оксида бария от концентрации кислородных вакансий в объеме ВаО при различных значениях температуры  $T$ : 1 - 400 К; 2 - 500 К; 3 - 600 К; 4 - 700 К; 5 - 800 К; 6 - 900 К; 7 - 1000 К; 8 - 1100 К; 9 - 1200 К; 10 - 1300 К; 11 - 1400 К; 12 - 1500 К.

Для варианта В на рис. 4б приведены расчетные зависимости работы выхода  $\varphi(B)$  оксида бария от объемной концентрации кислородных вакансий  $N_D$  при различных значениях температуры  $T$ : 1 - 400 К; 2 - 500 К; 3 - 600 К; 4 - 700 К; 5 - 800 К; 6 - 900 К; 7 - 1000 К; 8 - 1100 К; 9 - 1200 К; 10 - 1300 К; 11 - 1400 К; 12 - 1500 К. Область концентраций  $10^{26}$ - $10^{28}$  м<sup>-3</sup> более детально показана на вставке.

Для варианта С на рис. 4в приведены расчетные зависимости работы выхода  $\varphi(C)$  оксида бария от объемной концентрации кислородных вакансий  $N_D$  при различных значениях температуры  $T$ : 1 - 600 К; 2 - 800 К; 3 - 1000 К; 4 - 1200 К; 5 - 1400 К; 6 - 1500 К.

Для варианта D расчетные зависимости величины работы выхода от концентрации кислородных вакансий в пределах погрешности менее 1% совпадают с результатами расчетов для варианта А.

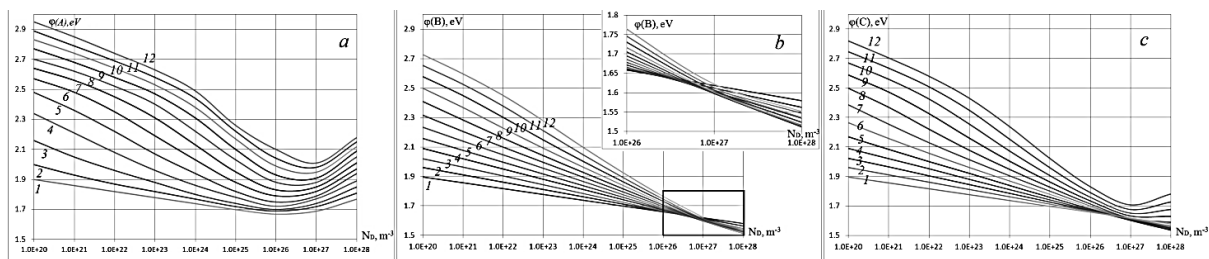


Рис. 4. Зависимости работы выхода вариантов катодов от концентрации вакансий

Как видно на рис. 4, характеры зависимостей величины работы выхода структур А, В и С от температуры и концентрации кислородных вакансий несколько различаются. При этом сравнение результатов расчетов работы выхода для вариантов А, В и С показывает, что для вариантов В и С в интервале температур 900-1000 °С и интервале концентрации кислородных вакансий  $1-5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$  величина работы выхода на 0,30-0,35 эВ меньше, чем для варианта А структуры. Это означает, что в данном интервале температур плотность тока термоэмиссии структур В и С будет в 20-35 раз выше, чем плотность тока структуры А, то есть для структур В и С, с учетом усиления тока вследствие эффекта Шоттки, она может достигать 300-500 А/см<sup>2</sup>.

Таким образом, формирование скандатного катода с высокой плотностью тока термоэлектронной эмиссии возможно путем формирования на поверхности алюминатной фазы катода нанокристаллитов вольфрама и скандий-содержащего компонента (оксид скандия или интерметаллид скандия), которые обеспечивают в свою очередь формирование на поверхности алюминатной фазы нанокристаллитов ВаО, содержащих кислородные вакансии и легирующие атомы скандия. В зависимости от размеров сформировавшихся нанокристаллитов ВаО, на их поверхности могут формироваться домены различных типов, поверхность которых обогащена скандием. Величина работы выхода доменов зависит от их типа, то есть фактически от размера нанокристаллитов ВаО, и может изменяться в зависимости от технологии изготовления катода, режима его активирования и режима эксплуатации катода. Плотность тока термоэмиссии нанокристаллитных структур, содержащих на поверхности домены на основе примесных атомов скандия, с учетом усиления тока термоэмиссии вследствие эффекта Шоттки, может достигать 300-500 А/см<sup>2</sup> в интервале температур 900-1000 °С.

### Литература

1. Schoenbeck Laura // In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. USA. Georgia Institute of Technology, February 2005. 118 p.
2. Капустин В.И. Температурная зависимость работы выхода окиси бария // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455-2458.
3. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.
4. 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.
5. 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.
6. Физико-химические свойства окислов: Справочник // Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. - М.: «Металлургия». – 1978. - 472 с.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций: Пер. с англ. // М.: «Иностранная литература». – 1948. – 584 с.
8. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (Таммовские) состояния. Пер. с англ. М.: Мир. – 1973. - 232 с.