

Влияние компонентов на электронную структуру оксидно-никелевого катодного материала

*В.И. Капустин, И.П. Лу, Н.Е. Леденцова, Д.Н. Локтев
Москва, ОАО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11,
E-mail: ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru*

С использованием методов оптической и электронной спектроскопии впервые экспериментально установлена физическая природа синергетического влияния компонентов оксидного и оксидно-никелевого катода (никеля, кальция, стронция) на электронную структуру, эмиссионные свойства и неоднородность эмиссионных свойств кристаллитов оксида бария, являющихся основным эмиссионно-активным компонентом таких катодов.

Оксидные катоды на основе тройных карбонатов бария-кальция-стронция на никелевом керне до сих пор эффективно применяют в клистронах и ЛБВ, в том числе в ЛБВ для аппаратуры спутниковой связи. Разновидностью оксидных катодов являются оксидно-никелевые катоды на основе прессованных композиций «порошок никеля – тройной карбонат бария-кальция-стронция», которые нашли применение в магнетронах, в инжекторах волноводных ускорителей и многих других СВЧ приборах [1].

Эмиссионные свойства оксидно-никелевых катодов определяются эмиссионными свойствами кристаллитов оксида бария, которые выделяются из тройных карбонатов на этапе активирования катодов. Согласно теоретической модели [2], электронная структура и эмиссионные свойства оксида бария определяются концентрацией кислородных вакансий в оксиде, однако роль остальных компонентов катодов, присутствие которых и обеспечивает их высокие эмиссионные свойства, остается неясной [1], что препятствует дальнейшему совершенствованию катодов - повышению плотности тока термоэмиссии, долговечности, процента выхода годных. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния компонентов оксидных и оксидно-никелевых катодов (никеля, стронция, кальция) на электронную структуру оксида бария методами оптической и электронной спектроскопии высокого разрешения.

На рис. 1 (слева) приведена энергетическая схема оксида бария BaO, содержащего только кислородные вакансии [2], где 1 – собственные поверхностные состояния акцепторного типа, 3 – собственные поверхностные состояния донорного типа, 2 – поверхностные состояния поверхностных кислородных вакансий, N_C – плотность состояний в зоне проводимости, V_1^{--} и V_2^{--} – плотности состояний 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 электронными уровнями. Указанное на рис. 1 расщепление электронного уровня кислородных вакансий следует из теоретического рассмотрения неупорядоченного распределения кислородных вакансий [2].

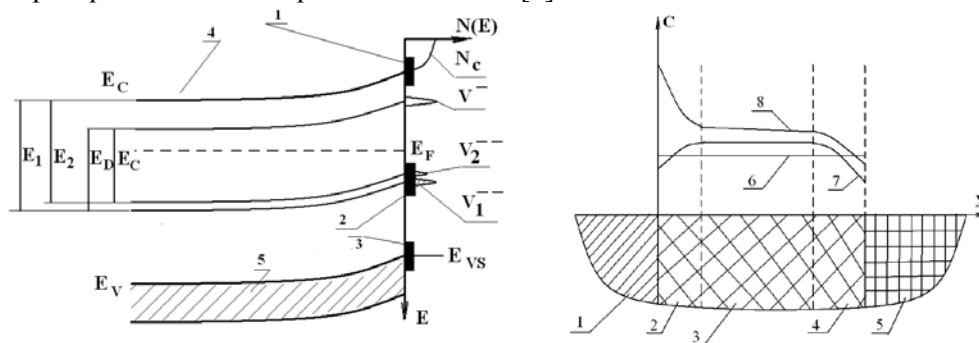


Рис. 1. Энергетическая схема кристаллита BaO и структура поверхности ОНК

На рис. 1 (справа) приведена структура поверхности оксидно-никелевого катода (ОНК), где обозначено: 1 – никель, 2-4 – оксид бария с участками с разной концентрацией легирующих

примесей и кислородных вакансий, 5 – тройной карбонат. Пояснение кривых 6-8 зависимостей концентрации примесей и вакансий вдоль кристаллита оксида бария $C(x)$ дано ниже.

Экспериментальные образцы материалов получали прессованием таблеток диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм из порошков карбонатов, оксида магния и никеля с последующим спеканием в вакууме при температуре 1200 °С в течение 2 часов. В результате вакуумного спекания в образцах материалов формировались кристаллиты оксида бария, в том числе легированные другими компонентами в пределах их растворимости. Электронную структуру уровней кислородных вакансий в оксиде бария исследовали путем регистрации спектров оптического поглощения в материалах в диапазоне длин волн 600 ÷ 1100 нм с использованием оптического спектрометра T-70+UV/VIS Spectrometer фирмы PG Instruments Ltd. Шаг при развертке спектров составлял 0,5 нм, эффективная ширина щели – 5 нм. Электронную структуру верху валентной зоны оксида бария исследовали с использованием спектрометра Theta Probe фирмы Thermo Scientific методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), шаг развертки спектров – 0,05 эВ.

Обработка спектров оптического поглощения в различных материалах позволила определить энергии переходов E_1 , E_2 , E_C и E_D , а также относительные площади пиков состояний V_1^{--} и V_2^{--} . Эффективный заряд кислородных вакансий e^* и величину расщепления уровня кислородных вакансий Δ находили из соотношений

$$e^* = (1 + S_C / S_D), \quad \Delta_1 = (E_1 - E_2), \quad \Delta_2 = (E_D - E_C), \quad \Delta = (\Delta_1 + \Delta_2) / 2, \quad (1)$$

где S_C и S_D площади пиков V_1^{--} и V_2^{--} при переходах E_C и E_D соответственно, а энергетические параметры двухзарядной и однозарядной вакансий ΔE_g и E_{V^-} - из соотношений

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

На рис. 2а приведены зависимости расщепления уровня кислородных вакансий, а на рис. 2б – зависимость величины эффективного заряда кислородных вакансий в оксиде бария от ионного радиуса легирующих элементов относительного ионного радиуса бария. На рисунках обозначено: Ba – оксид бария, остальные – типы легирующих элементов, внедрившиеся в оксид бария при вакуумном отжиге карбонатов с другими компонентами. Величины ΔE_g и E_{V^-} слабо зависят от валентности и ионного радиуса легирующих элементов, изменяясь в интервалах $\Delta E_g = 1,74-1,80$ eV и $E_{V^-} = 1,35-1,39$ eV. Легирование оксида бария стронцием, кальцием, магнием резко увеличивает величину расщепления уровня кислородных вакансий, а легирование никелем или одновременное легирование кальцием и стронцием не приводит к увеличению расщепления уровня кислородных вакансий.

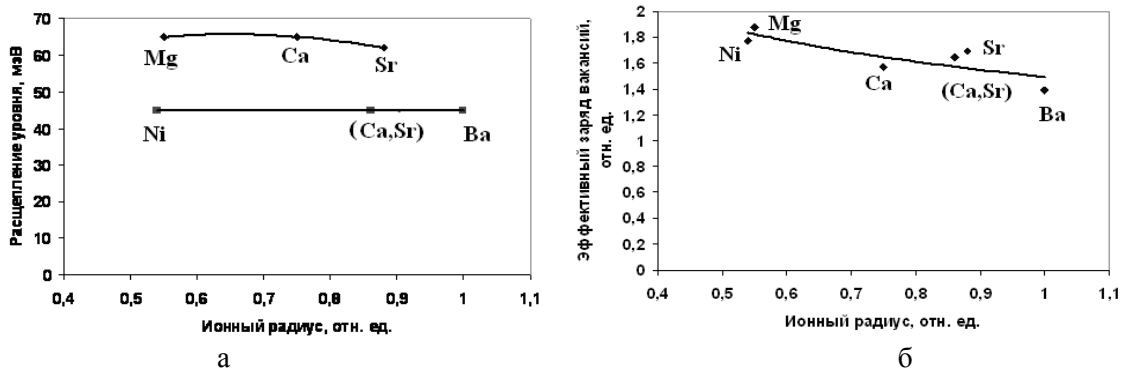


Рис. 2. Величина расщепления уровня (а) и эффективный заряд (б) кислородных вакансий в оксиде бария в зависимости от ионного радиуса легирующего элемента

На рис. 3а в качестве примера приведена структура спектра края валентной зоны материала 50%Ni +50% BaCO₃ · 0,2CaCO₃ · 1,2SrCO₃, отожженного в вакууме. Электронные зоны 1 и 2 - валентная зона оксида бария, зона 3 – зона проводимости никеля, который попадает в область анализа, так как диаметр рентгеновского пучка составляет 200 мкм, а размер зерен карбонатов и никеля – 10-25 мкм.

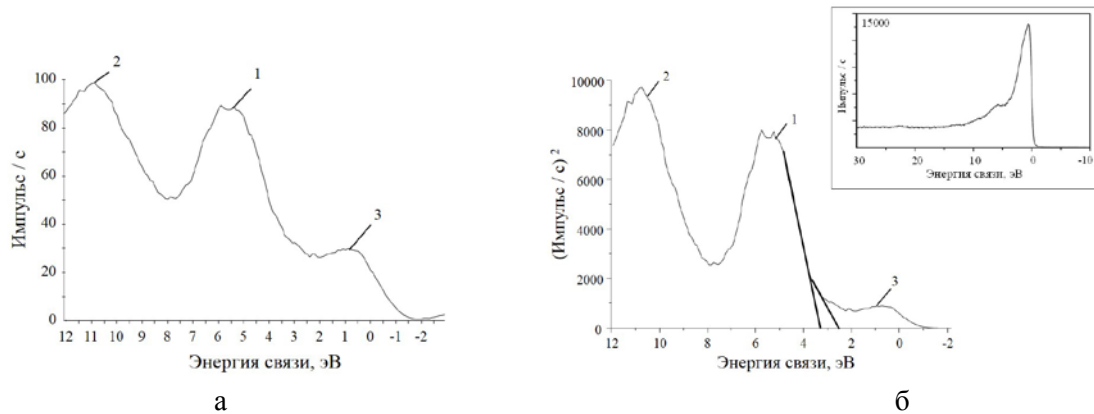


Рис. 3. Структура края валентной зоны материала $50\%Ni + 50\% BaCO_3 \cdot 0,2CaCO_3 \cdot 1,2SrCO_3$

Известно, что плотность состояний (пропорциональную интенсивности спектра I) верха валентной зоны, а также верха зоны поверхностных состояний можно приближенно представить в виде

$$N(E) \approx \sqrt{|E - E_0|}, \quad (3)$$

где E_0 – граница верха валентной зоны или зоны поверхностных состояний. На рис. 3б приведена структура края валентной зоны для материала $50\%Ni + 50\% BaCO_3 \cdot 0,2CaCO_3 \cdot 1,2SrCO_3$ в координатах «энергия связи – квадрат интенсивности сигнала I^2 ». На вставке рис. 3б приведена структура спектра зоны проводимости никеля из библиотеки электронных спектров спектрометра. Линейная экстраполяция правого края области 1 на рис. 3б позволила определить глубину верха валентной зоны E_{VS} оксида бария относительно уровня Ферми и положение края зоны дополнительных поверхностных состояний, сформировавшихся в оксиде бария при легировании его никелем, над краем валентной зоны. В остальных исследованных образцах появление дополнительных поверхностных состояний не наблюдается. В таблице I приведены параметры электронной структуры материалов на основе оксида бария. Составы материалов в таблице указаны с учетом пересчета молярного содержания карбонатов в молярное содержание оксидов бария, кальция и стронция.

Таблица I

Параметры электронной структуры верхних электронных зон оксида бария в композициях

Параметр	BaO	0,9BaO + 0,1CaO	BaO·0,2CaO·1,2SrO	50%Ni + 50%BaO·0,2CaO·1,2SrO
$E_g = (E_1 + E_2)/2, eV$	1,75	1,80	1,79	1,77
Δ, meV	45	65	45	45
$(E_C + E_D)/2, eV$	1,35	1,38	1,39	1,38
e^* , отн. ед.	1,39	1,57	1,64	1,77
Глубина верха валентной зоны на поверхности относительно уровня Ферми, eV	2,70	2,75	Зарядка поверхности при анализе	3,18
Искривление зон вверх вблизи поверхности, eV	0,58	0,50	Зарядка поверхности при анализе	0,07

Полученные экспериментальные результаты позволяют сформулировать физический механизм синергетического влияния кальция, стронция и никеля на электронную структуру, эмиссионные свойства и неоднородность эмиссионных свойств катодов.

При легировании оксида бария двухвалентными примесями (кальций, стронций, магний), указанные примесные элементы распределяются в кристаллической решетке оксида бария вблизи кислородных вакансий случайным образом независимо от их ионного радиуса. Это

приводит к увеличению разброса случайного потенциала взаимодействия кислородных вакансий, то есть к увеличению расщепления электронного уровня вакансий. Однако при совместном легировании оксида бария кальцием и стронцием на тенденцию к увеличению расщепления электронного уровня кислородных вакансий накладывается тенденция к упорядочению кислородных вакансий, сопровождающаяся снижением разброса случайного потенциала их взаимодействия и, соответственно, снижением расщепления электронного уровня вакансий. Тенденция к упорядочению кислородных вакансий, на наш взгляд, связано со следующим. Известно, что при образовании в кристаллической решетке вакансии, атомы из первой координационной сферы вокруг вакансии смещаются в стороны вакансии на расстояние до 12% в, а атомы из второй координационной сферы – в противоположную сторону до 3% [3]. Поэтому при совместном легировании оксида бария кальцием и стронцием с различными ионными радиусами, указанные элементы располагаются в различных координационных сферах относительно кислородной вакансии, что приводит к появлению небольших дипольных моментов вблизи вакансий и к их упорядочению, как имеет место в сегнетоэлектриках. При легировании оксида бария никелем, валентность которого в связях с кислородом лежит в интервале 2-3, из-за наличия искажений кристаллической решетки вблизи кислородных вакансий, ионы никеля упорядоченно располагаются вблизи кислородных вакансий, создавая упорядочивающий дипольный момент – более значительный, чем в случае совместного легирования оксида бария кальцием и стронцием. Если такой комплекс «кислородная вакансия – ион никеля» со значительным дипольным моментом оказывается вблизи поверхности кристалла оксида бария, это сопровождается появлением дополнительных поверхностных состояний и снижением искривления энергетических зон вверх, то есть снижением работы выхода.

Формирование областей упорядоченного распределения кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария сопровождается увеличением подвижности ионов кислорода по кислородным вакансиям в указанных областях, что проявляется в более интенсивном протекании процессов активирования катодов и увеличении его долговечности, так как указанные процессы определяются именно процессами переноса кислорода в кристаллитах оксида бария [2]. Кроме того, компоненты катода, ответственные за упорядочение кислородных вакансий, формируют область с почти постоянной концентрацией кислородных вакансий, причем величина этой концентрации определяется концентрацией легирующих примесей. Данное обстоятельство иллюстрируют кривые 6, 7 и 8 на рис. 1б, где 6 – распределение концентрации легирующих примесей (никель, совместно кальций и стронций), «упорядочивающих» кислородные вакансии, 7 – распределение вакансий на начальном этапе активирования катода, 8 – распределение вакансий в активированном катоде. Формирование кислородных вакансий в оксиде бария происходит в результате испарения кислорода с поверхности областей 2, 3 и 4 рис. 1а, а также в результате взаимодействия оксида бария с активирующими примесями в никеле (Si, Mg, Al, W, Re) на границе областей 1 и 2 рис. 1б. Характер неоднородности распределения кислородных вакансий в кристаллитах активированного оксида бария, соответствующий кривой 8 на рис. 2б, был подтвержден экспериментально с использованием новой методики определения параметров эмиссионной неоднородности катодных материалов [4].

Литература

1. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды. К истории их создания на ФГУП «НПП «Исток» // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. - 2011. - Вып. 1(509). - С. 5-25.
2. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидо-держакщих катодных материалов // Перспективные материалы. - 2000. - № 2. - С. 5 – 17.
3. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука. 1979. 368 с.
4. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. Методика исследования эмиссионной неоднородности катодных материалов // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. - 2016. - Вып. 2(529). - С. 54-68.