

результатов, позволяющая контролировать характер формирования автоэмиссионных вискеров на поверхности катодов – изменение их поверхностной плотности, геометрических размеров, работы выхода.

#### Литература

8. Ли И.П., Петров В.С., Поляков В.С. и др. Одновременное активирование автоэлектронного исторично-эмиссионного катодов магнетрона с безнакальным запуском // Известия вузов. Электроника. 2014. Том 30, № 3(107). С. 30-36.
9. Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommerer T.J. Усиление электрического поля в холодных полевых катодах на основе углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2010. Том 80, вып. 2. С. 130-137.
10. Егоров Н.В., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы // М.: Издательство "Интеллект". - 704 с.

### **Влияние микропримесей на электронную структуру оксида бария**

*\*В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов, С.О. Москаленко, \*В.И. Свитов  
Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11  
\*Москва, Московский технологический университет (МИРЭА), пр. Вернадского, 78  
E-mail: ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru*

*Методами оптической и электронной спектроскопии исследовано влияние микропримесей на электронную структуру оксида бария. Установлено, что некоторые типы микропримесей упорядочивают кислородные вакансии, а некоторые формируют дополнительные поверхностные состояния вблизи края валентной зоны.*

*The Influence of Micro Impurities on the Electron Structure of Barium Oxide. V.I.Kapustin, I.P.Li, A.V.Shumanov, S.O.Moskalenko, V.I.Svitov. By using of the optical and the electron spectroscopy the influence of micro impurities on the electron structure of barium oxide was investigated. It was determined that some impurities regulate the oxygen vacancies but some impurities form new surface states near the valence band.*

Эмиссионные свойства и металлопористых, оксидных, и оксидно-никелевых, и палладий-бариевых, и скандатных катодов определяются эмиссионными свойствами кристаллитов ВаО, которые формируются в катодном материале на этапе его изготовления и активирования и определяются типом и концентрацией точечных дефектов в ВаО[1]. Схема влияния точечных дефектов на эмиссионные параметры ВаО приведена в таблице 1. Таблица составлена с учетом того обстоятельства, что в ионных кристаллах с широкой запрещенной зоной дефекты донорного типа в объеме кристалла создают на поверхности дефекты акцепторного типа, а дефекты акцепторного типа в объеме кристалла создают на поверхности дефекты донорного типа [2].

Таблица 1. Характер влияния точечных дефектов на электронную структуру BaO

Тип дефекта	Объем			Поверхность		
	Тип дефекта	Уровень Ферми	Работа выхода	Тип дефекта	Искривление зон у поверхности	Работа выхода
Кислородная вакансия (анионная)	Донорный	Резко поднимается	Резко понижается	Акцепторный	Зона искривляется вверх	Несколько повышается
Вакансия атомов бария (катионная)	Акцепторный	Резко понижается	Резко повышается	Донорный	Зона искривляется вниз	Несколько понижается

На рис. 1 приведена энергетическая схема BaO, содержащего только кислородные вакансии, которые в BaO являются собственными дефектами донорного типа.

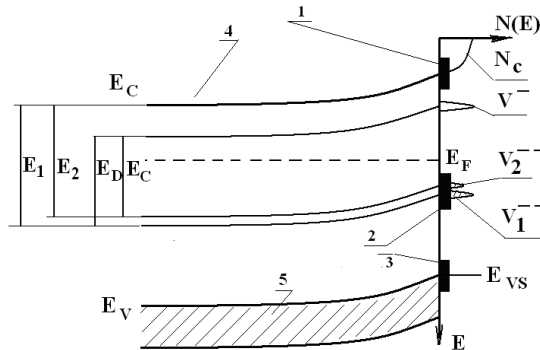


Рис. 1. Энергетическая схема оксида бария, содержащего кислородные вакансии.

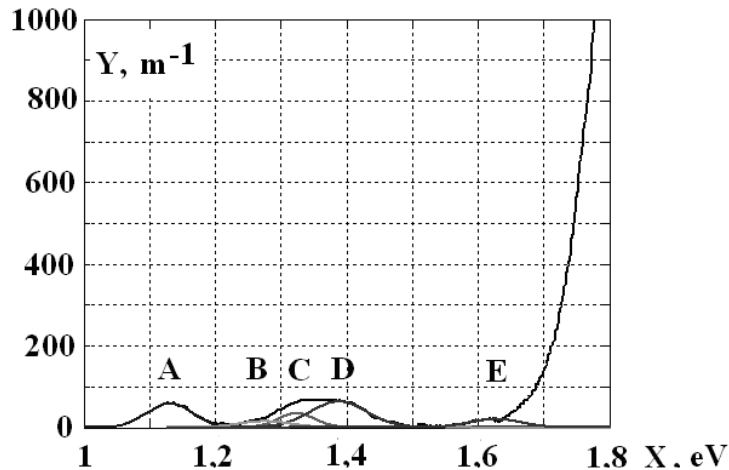
Так как кислородные вакансии в объеме расположены неупорядоченно, то в соответствии с теорией неупорядоченных систем основной уровень кислородных вакансий должен расщепляться на две подзоны [3]. На необходимость учета данного обстоятельства при рассмотрении эмиссионных свойств оксидов впервые было указано в работе [4]. 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,  $V_1^{--}$  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.

При формировании кристаллитов BaO в многокомпонентных катодных материалах может иметь место внедрение атомов других компонентов материалов в кристаллическую структуру BaO, что приведет к изменениям в электронной структуре BaO и, соответственно, к изменениям его эмиссионных свойств. Данная работа посвящена исследованию влияния микропримесей в BaO на его электронную структуру методами оптической и электронной спектроскопии.

Образцы материалов для исследований приготавливали путем смешения и последующего спекания компонентов в вакууме при температуре 1200 °С в течение 2 ч. В качестве компонентов для приготовления порошков использовали карбонаты бария, кальция, стронция, оксиды алюминия, скандия, магния, порошки металлов – вольфрама, никеля.

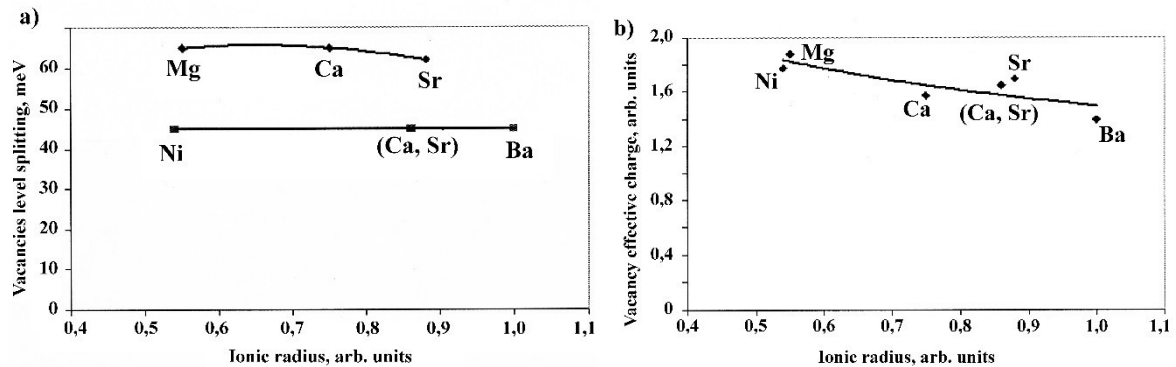
Электронную структуру уровней кислородных вакансий исследовали путем регистрации оптического поглощения образцов материалов в диапазоне длин волн 600–1100 нм

с использованием оптического спектрометра *T-70+ (UV/VIS)* фирмы *PGInstrumentsLtd*. Шаг при развертке спектров - 0,5 нм, эффективная ширина щели — 5 нм [5]. На рис. 2 в качестве примера приведен спектр поглощения образца оксида бария, очищенный от шумов, из которого вычтены спектры рэлеевского и инфракрасного поглощения. Пики *A*, *B* и *E* относятся к поглощению на гидроксильных группах в ВаО, пики *C* и *D* соответствуют переходам, показанным на рис. 1. Отношение площадей пиков *C* и *D* позволяет определить эффективный заряд двухзарядной кислородной вакансии  $e^*$ , а расстояние  $\Delta$  между максимумами пиков *C* и *D* — значение эффективной массы электронов на двухзарядной кислородной вакансии.



*Рис. 2. Спектр оптического поглощения ВаО, содержащего кислородные вакансии.*

На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости расщепления электронного уровня  $\Delta E$  (а) и эффективного заряда  $e^*$  (б) кислородных вакансий в ВаО от ионного радиуса легирующих примесей, характерных для оксидных (ОК) и оксидно-никелевых катодных материалов (НОК).



*Рис. 3. Зависимости расщепления электронного уровня (а) и эффективного заряда (б) кислородных вакансий в ВаО от ионного радиуса легирующих примесей для ОК и НОК.*

На рис. 4б в качестве примера приведена структура края валентной зоны модельного катодного материала «карбонат бария – оксид скандия», отожженного в вакууме при 1200 °С. Область 1 на рис. 4б соответствует валентной зоне ВаО, область 2 – поверхностным состояниям, сформировавшимся в результате легирования ВаО скандием. Отметим, что в образцах модельных материалов, в которых ВаО легирован примесями Ca, Al, W, область 2 отсутствует, а область 1 сдвинута вправо в сторону уровня Ферми  $E_F$ , которому соответствует нулевое значение энергии связи.

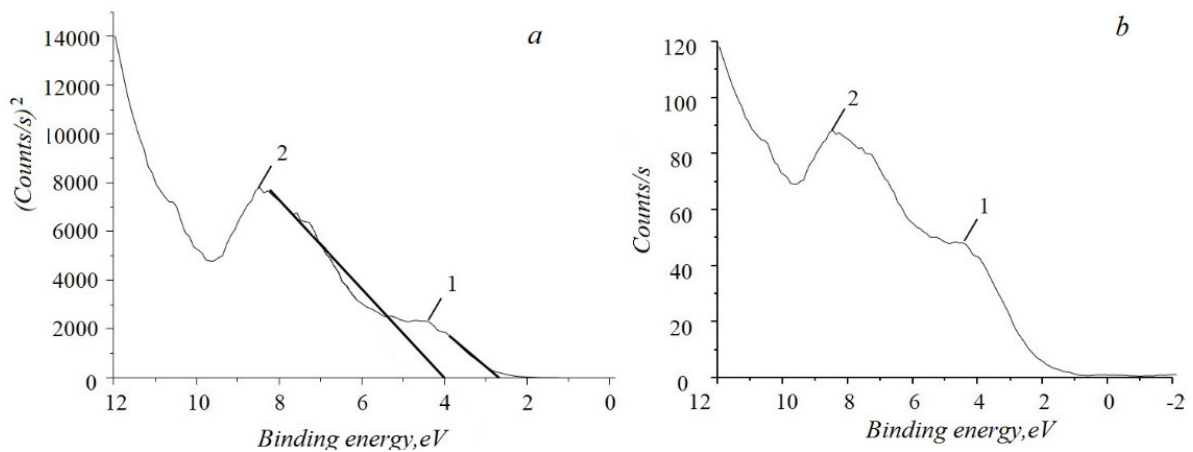


Рис. 4. Структура края валентной зоны материала «карбонат бария – оксид скандия».

Обработку спектров края валентной зоны проводили с учетом того обстоятельства, что вблизи края валентной зоны плотность электронных состояний  $N_V(E)$  описывается приближенным соотношением

$$N_V(E) \approx \sqrt{|E_{VS} - E|}. \quad (1)$$

В этом случае зависимость рис. 4b, но представленная в координатах  $X \div (Y)^2$ , где  $X$  – энергия связи,  $Y$  – интенсивность сигнала, имеет вид, показанный на рис. 4a и позволяет определить параметр  $N_{VS}$  путем экстраполяции правой ветви области 1 рис.4a к нулевому значению  $(Y)^2$ .

В таблице 2 приведены сводные данные по влиянию микропримесей на параметры электронной структуры BaO. Данные сгруппированы по типам катодных материалов, для которых характерны определенные типы микропримесей в BaO. Приведены также сведения о модельных системах, полезных для выявления механизма влияния микропримесей. В таблице обозначено:  $\Delta E$  – расщепление уровня кислородных вакансий,  $e^*/e_i$  и  $m^*/m$  – соответственно эффективный заряд и эффективная масса электронов на кислородных вакансиях,  $E_F - E_{VS}$  – расстояние между уровнем Ферми и верхом валентной зоны в соответствии с рис. 1,  $R_{Me}/R_{Ba}$  – ионный радиус легирующего элемента относительно радиуса бария. Указан также основной эффект влияния микропримесей, который может проявляться в виде возникновения упорядочения кислородных вакансий и/или в появлении у края зоны проводимости дополнительных поверхностных состояний, приводящих в целом к снижению работы выхода.

Во-первых, микропримеси в общем случае увеличивают величину эффективного заряда кислородных вакансий, а значит, в среднем увеличивают эффективный заряд ионов кислорода в BaO. А это означает, в соответствии с теоретической моделью [1], что долговечность катода должна увеличиваться за счет снижения скоростей испарения компонентов BaO.

Во-вторых, некоторые типы микропримесей упорядочивают кислородные вакансии в кристаллической решетке BaO. А это означает, что возрастает диффузионная подвижность ионов кислорода по кристаллической решетке BaO, что непосредственно влияет на долговечность катодов.

В-третьих, некоторые типы микропримесей формируют дополнительные поверхностные состояния у верха валентной зоны BaO, что сопровождается снижением искривления энергетической зоны BaO вверх, то есть снижением работы выхода BaO.

Указанные закономерности можно соотнести к конкретным типам катодных материалов с различающимися типами компонентов – оксидным и оксидно-никелевым, металлопористым и скандатным, палладий-бариевым катодам.

Таблица 2. Параметры электронной структуры BaO, содержащего микропримеси

№	Фаза	$\Delta E$ , мэВ	$\epsilon^*/\epsilon$	$m^*/m$	$E_F - E_{VS}$ , эВ	$R_{Me}/R_{Ba}$	Эффект влияния
Чистый оксид бария							
1	BaO <sub>(1-ч)</sub>	45	1,39	$4,68 \cdot 10^{-4}$	2,70	1,0	
Оксидные и оксидно-никелевые катоды							
2	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub>	65	1,57	$6,76 \cdot 10^{-4}$	2,75	0,75	Увеличивает неупорядоченность вакансий
3	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Sr <sub>y</sub>	62	1,69	$6,43 \cdot 10^{-4}$	-	0,86	Увеличивает неупорядоченность вакансий
4	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ni <sub>y</sub>	45	1,77	$4,68 \cdot 10^{-4}$	3,18	0,54	Формирует поверхностные состояния, упорядочивает вакансии
5	Ba <sub>(1-y-z)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub> Sr <sub>z</sub>	45	1,64	$4,68 \cdot 10^{-4}$	-	-	Совместно упорядочивают вакансии
Металлопористые с скандатные катоды							
6	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub>	65	1,57	$6,76 \cdot 10^{-4}$	2,75	0,75	Увеличивает неупорядоченность вакансий
7	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Al <sub>y</sub>	62	1,66	$6,43 \cdot 10^{-4}$	3,00	0,41	Увеличивает неупорядоченность вакансий
8	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> W <sub>y</sub>	68	1,44	$7,07 \cdot 10^{-4}$	3,05	0,47	Увеличивает неупорядоченность вакансий
9	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Sc <sub>y</sub>	25	1,46	$2,60 \cdot 10^{-4}$	4,00	0,60	Формирует поверхностные состояния, упорядочивает вакансии
10	Ba <sub>(1-y-z)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub> Al <sub>z</sub>	58	1,31	$6,03 \cdot 10^{-4}$	-	-	Увеличивает неупорядоченность вакансий
Палладий-бариевые катоды							
11	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Pd <sub>y</sub>	40	1,57	$4,16 \cdot 10^{-4}$	-	0,45	Упорядочивает кислородные вакансии
Модельные микропримеси							
12	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Mg <sub>y</sub>	65	1,88	$6,76 \cdot 10^{-4}$	-	0,54	Увеличивает неупорядоченность вакансий
13	Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ir <sub>y</sub>	42	1,55	$4,36 \cdot 10^{-4}$	-	0,47	Упорядочивает кислородные вакансии

По результатам исследования материалов методом оптической спектроскопии можно сделать следующие обобщения.

По результатам исследований верха валентной зоны методом ЭСХА установлено, что легирование BaO никелем, ионный радиус которого равен 0.54 от ионного радиуса Ba,

приводит не только к возникновению упорядочения кислородных вакансий, но и формированию зоны поверхностных состояний, влияющих на искривление энергетических зон у поверхности кристаллитов ВаО, то есть на его эмиссионные свойства. При этом легирование ВаО магнием, имеющим такой-же ионный радиус, что и никель, но отличающийся валентностью, не приводит к появлению дополнительных поверхностных состояний и не сопровождается, как отмечено выше, упорядочением кислородных вакансий.

Сравнение результатов по влиянию микропримесей Ni на электронную структуру кристаллитов ВаО с результатами по влиянию микропримесей Sc позволяет сделать заключение, что качественно характер этого влияния идентичен, что, на наш взгляд, связано с тем, что ионные радиусы атомов Ni и Sc близки и лежат в интервале 0.54-0.60, при этом их валентность превышает валентность бария, равную +2. В то же время количественно влияние Ni на электронную структуру проявляется в меньшей степени, так как его валентность, равная +2.1-2.2, меньше валентности Sc, равной +3.

По результатам исследований можно сформулировать следующие закономерности влияния микропримесей в кристаллитах ВаО на его электронную структуру:

- Основными параметрами атомов микропримесей, определяющими характер их влияния, являются ионный радиус микропримесей относительно ионного радиуса бария и величина максимальной валентности при образовании химических связей;

- В общем случае наличие микропримесей в кристаллитах ВаО приводит к увеличению степени беспорядка в распределении кислородных вакансий в объеме кристаллитов ВаО. Это должно сопровождаться снижением интенсивности диффузии кислорода по кислородным вакансиям, то есть влиять на стабильность эмиссионных свойств катодов;

- Если ионный радиус микропримесей лежит в интервале 0.54-0.60, а величина их максимальной валентности превышает +2, то возникает упорядочение в распределении кислородных вакансий и одновременно формируется зона поверхностных состояний, влияющая на искривление энергетических зон вблизи поверхности кристаллитов ВаО. Данный эффект проявляется в «скандатных», оксидных и оксидно-никелевых катодах;

- Плотность состояний в поверхностной зоне, а значит и степень искривления энергетических зон ВаО тем выше, чем выше величина максимальной валентности микропримеси в ВаО. Данный эффект обуславливает различие между «скандатным», с одной стороны, и оксидными и оксидно-никелевыми катодами, с другой стороны;

- Аномальным является случай совместного легирования ВаО микропримесями кальция и стронция, которое приводит к упорядочению кислородных вакансий. Данный эффект, совместно с эффектом влияния никеля, лежит в основе работы оксидных и оксидно-никелевых катодов.

#### Литература

5. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.
6. Дэвисон С., Дж. Левин. Поверхностные (Таммовские) состояния. Пер. с англ. М.: Мир. 1973. 232 с.
7. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Пер. с англ. М.: Мир. 1974. 472 с.
8. Капустин В.И., Марин В.П. Влияние температуры и точечных дефектов на вторичную электронную эмиссию окислов // Радиотехника и электроника. 1983. № 7. С. 1366-1370.
9. Ли И.П., Петров В.С., Прокофьева Т.В. и др. Структура электронных уровней кислородных вакансий в оксиде бария // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2015. Вып. 2(535). С. 45-58.