

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА БАРИЯ В ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ КАТОДАХ

© 2015 г. В.И. КАПУСТИН<sup>1</sup>, И.П. ЛИ<sup>2</sup>, Н.Е. ЛЕДЕНЦОВА<sup>2,3</sup>, А.В. ТУРБИНА<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Московского государственного университета информационных технологий,  
радиотехники и электроники,

<sup>2</sup>ОАО «Плутон», г. Москва

<sup>3</sup>Высшая школа экономики, г. Москва

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

### Введение

Оксидные катоды до сих пор эффективно применяются в клистродах и ЛБВ при импульсном токоотборе до  $5 \text{ A/cm}^2$  и долговечности до 10 тыс. часов, а также в ЛБВ для аппаратуры спутниковой связи при токоотборе до  $0,15 \text{ A/cm}^2$  и долговечности до 100 тыс. часов [1- 3]. Одной из разновидностей оксидных катодов являются оксидно-никелевые катоды, которые получают либо на основе прессованных композиций «никель – смесь карбонатов бария-кальция-стронция», либо путем плазменного напыления указанных композиций на kern катода [4-5]. Такие катоды обеспечивают более высокую плотность тока термоэмиссии при относительно низкой температуре, а также возможность применения их в приборах магнетронного типа, в которых имеет место заметная электронная бомбардировка поверхности катода [6].

Традиционно считается, что диспергированное введение никеля в карбонатную фазу повышает теплопроводность материала катода и снижает его электросопротивление [4-6]. Однако более низкие значения работы выхода оксидно-никелевого катода по сравнению с оксидными катодами дает основание предположить, что диспергирование никеля в объеме оксидной фазы сопровождается и изменениями в электронной структуре оксида бария, являющегося основным эмиссионным компонентом катодов.

Ранее в работе [7] методом оптического поглощения было исследовано влияние некоторых легирующих элементов на структуру электронного уровня кислородных вакансий в оксиде бария. Было установлено, что и величина эффективного заряда кислородной вакансии, и величина расщепления уровня кислородной вакансии зависит от соотношения ионных радиусов легирующего элемента и бария. При соотношении этих радиусов, равном примерно 0,6, легирующий элемент располагается во второй координационной сфере относительно кислородной вакансии, что может сопровождаться появлением дипольного момента вблизи кислородной вакансии. Проявление данного эффекта возможно и при легировании оксида бария никелем, так как отношение ионных радиусов никеля и бария составляет 0,54 [8]. Поэтому целью данной работы является исследование электронной структуры оксидно-никелевых катодов с применением электронного спектрометра высокого разрешения и с привлечением физико-химической модели термоэмиссии, предложенной ранее в работах [9-10].

### Методика экспериментальных исследований

При исследовании оксидно-никелевых катодных материалов был использован электронный спектрометр, оснащенный электронным анализатором высокого разрешения типа сферического зеркала, источником рентгеновского излучения, электронными пушками нескольких типов и позволяет проводить исследования материалов методами Оже – спектрометрии и электронной спектрометрии для химического анализа.

При изготовлении экспериментальных образцов в качестве исходных компонентов были использованы порошки карбонатов бария – кальция - стронция фракции 10-20 мкм и порошковый никель фракции 5 – 10 мкм. После тщательного перемешивания компонентов в установке типа «Турбула» образцы материалов помещали в молибденовые лодочки с алундированным молибденовым вкладышем на никелевых пластинах и спекали «насыпью» в вакуумной печи с плавным подъёмом температуры до 1200 °С в течение 2 часов. Из полученных материалов прессовали таблетки диаметром 7,6 мм и толщиной 1 мм при удельном усилии прессования  $P_{уд} \sim 4,5 - 5 \text{ т/см}^2$ .

После вакуумного спекания материалов катодов в них можно было ожидать формирование кристаллитов оксида бария, содержащего кислородные вакансии, оксида бария, легированного атомами кальция, стронция и никеля и содержащего кислородные вакансии, остатков кристаллитов исходных карбонатов, кристаллитов гидратированных гидроксидов.

Наличие в составе образцов остатков кристаллитов исходных карбонатов и кристаллитов гидратированных гидроксидов было подтверждено рентгенофазовым анализом образцов. Поэтому в задачи исследований методами электронной спектроскопии входило определение типа электронных состояний атомов бария в образцах в зависимости от их составов. Кроме того, в задачи исследования входило изучение структуры верхнего края валентной зоны на наличие вблизи него поверхностных состояний.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведен обзорный электронный спектр образца, полученного после вакуумного отжига чистого карбоната бария при рентгеновском возбуждении спектра.

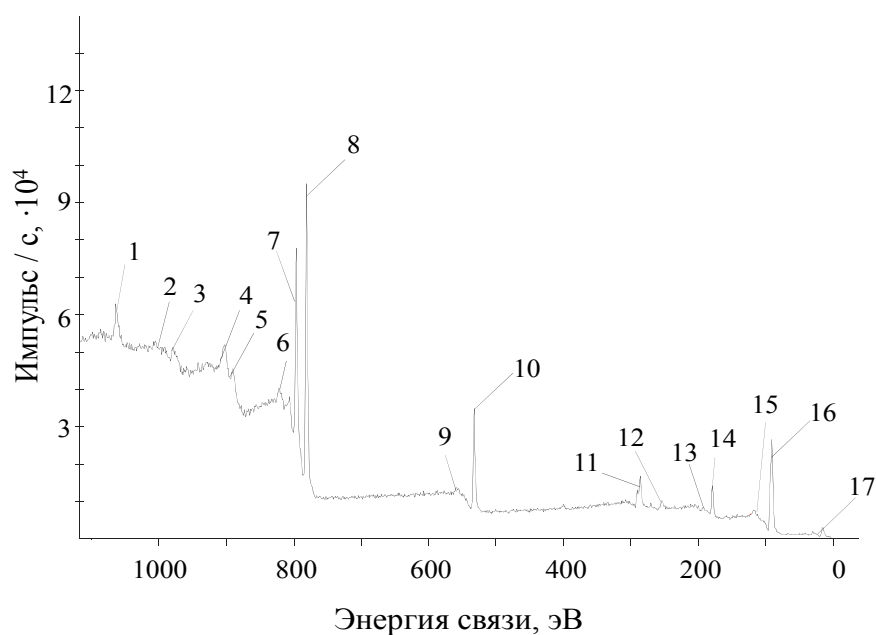


Рис. 1. Обзорный электронный спектр карбоната бария, отожженного при температуре 1200 °С

Для определения типа электронных состояний бария в исследованных материалах более детально исследовался пик 8, относящийся к глубокому 3d5 уровню. Для определения возможного появления дополнительных поверхностных электронных состояний более детально исследовался пик 17, описывающий верхний край валентной зоны, положение которого на спектрах отсчитывается от уровня Ферми материала.

На рис. 2, а в качестве примера приведена структура электронного 3d5 уровня карбоната бария, а на рис. 2, б - структура электронного 3d5 уровня материала 50%Ni + 50%BaO·0,2CaO·1,2SrO, отожженных при температуре 1200 °С. На этих же рисунках приведено разбиения линий на гауссовы пики.

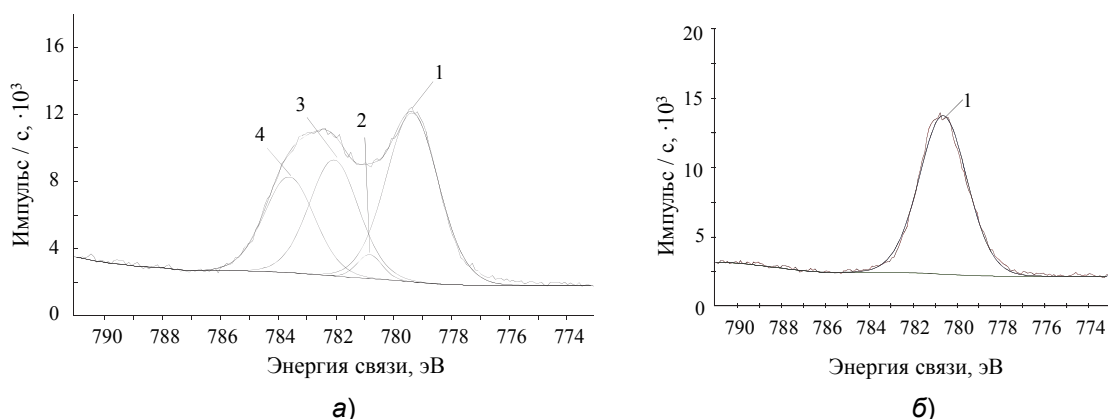


Рис. 2. Структура электронного 3d5 уровня карбоната бария (а) и материала 50%Ni + 50%BaO·0,2CaO·1,2SrO (б).

В табл. 1 приведена расшифровка электронных состояний бария в исследованных катодных материалах.

Таблица 1  
Расшифровка структуры электронных 3d уровней образцов на основе карбоната бария

Барий в соединении	Параметр	BaO	0,9BaO + 0,1CaO	BaO·0,2CaO·1,2SrO	50%Ni + 50%BaO·0,2CaO·1,2SrO
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ca <sub>y</sub>	E, эВ	-	784,44	-	-
	ΔE, эВ	-	1,67	-	-
	I, отн. ед.	-	1662	-	-
BaCO <sub>3</sub>	E, эВ	783,62	783,67	-	-
	ΔE, эВ	2,12	1,58	-	-
	I, отн. ед.	5716	2679	-	-
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Al <sub>y</sub>	E, эВ	-	782,52	-	-
	ΔE, эВ	-	2,06	-	-
	I, отн. ед.	-	4008	-	-
BaO <sub>(1-x)</sub>	E, эВ	782,07	-	782,19	-
	ΔE, эВ	2,11	-	1,66	-
	I, отн. ед.	6931	-	1581	-
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Sr <sub>y</sub>	E, эВ	-	-	781,03	-
	ΔE, эВ	-	-	2,55	-
	I, отн. ед.	-	-	6360	-
Ba <sub>(1-y)</sub> O <sub>(1-x)</sub> Ni <sub>y</sub>	E, эВ	780,83	780,83	-	780,63
	ΔE, эВ	1,04	1,79	-	2,67
	I, отн. ед.	1440	2807	-	11452
Ba(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	E, эВ	779,36	779,20	779,19	-
	ΔE, эВ	2,23	2,03	1,66	-
	I, отн. ед.	10062	8790	4441	-

Известно, что плотность состояний верха валентной зоны, а также верха зоны поверхностных состояний можно приближенно представить в виде

$$N(E) \approx \sqrt{|E - E_0|}, \quad (1)$$

где E<sub>0</sub> – граница верха валентной зоны или зоны поверхностных состояний. Для определения данных параметров в качестве примеров на рис. 3 приведена структура края валентной зоны карбоната бария, а на рис. 4 – структура края валентной зоны материала 50%Ni + 50%BaO·0,2CaO·1,2SrO в координатах «энергия связи – квадрат интенсивности сигнала». На вставке рис. 4 приведена структура зоны проводимости никеля, взятая из библиотеки электронных спектров электронного спектрометра.

Электронные зоны 1 и 2 на рис. 3 и 4 соответствуют валентной зоне собственно оксида бария, зона 3 – зоне проводимости никеля, который попадает в зону анализа. Линейная экстраполяция правого края зоны 1 позволяет определить для исследован-

ных образцов материалов глубину верха валентной зоны на поверхности относительно уровня Ферми, а при наличии зоны поверхностных состояний – и ширину зоны поверхностных состояний над краем валентной зоны. Так как ширина запрещенной зоны оксида бария по литературным данным составляет примерно 4,15 эВ [8], указанные выше параметры позволяют определить и глубину верха валентной зоны в объеме относительно уровня Ферми, а также величину искривления зон вверх вблизи поверхности оксида бария.

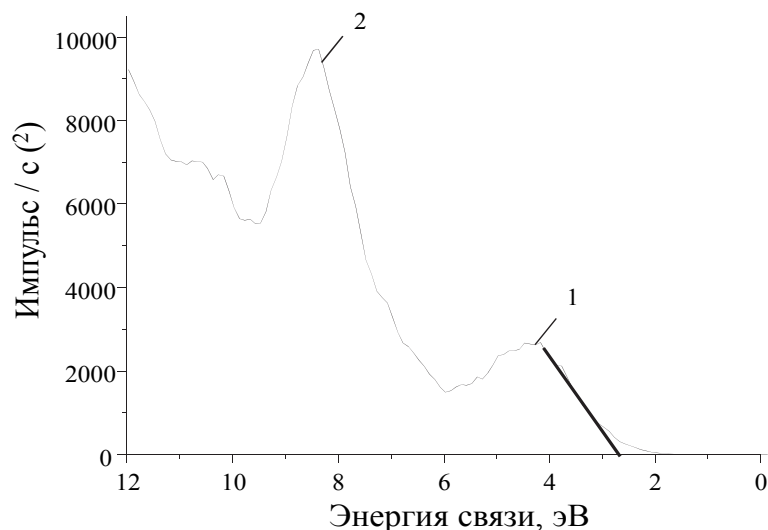


Рис. 3. Структура края валентной зоны карбоната бария в координатах «энергия связи – квадрат интенсивности сигнала».

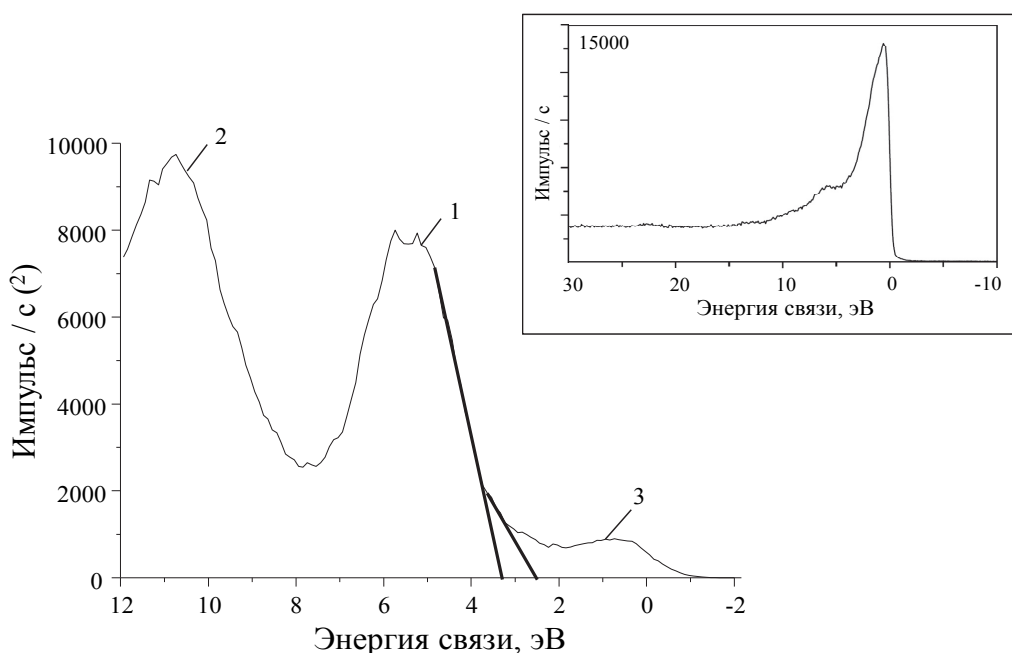


Рис. 4. Структура края валентной зоны материала 50%Ni + 50%BaO·0,2CaO·1,2SrO в координатах «энергия связи – квадрат интенсивности сигнала».

### Выводы

1. Физико-химическое влияние диспергированного введения никеля в оксидно-никелевом катоде не сводится только к повышению теплопроводности и электропроводности катодного материала.

2. Диспергированный никель катализирует процессы разложения карбонатов, в частности карбоната бария, который термодинамически наиболее устойчив в ряду карбонатов бария – кальция - стронция.

3. Атомы никеля, растворенные в оксиде бария в пределах их растворимости, формируют специфические цепочки «вакансия бария – кислородная вакансия – атом никеля во второй координационной сфере», обладающие значительным дипольным моментом. Появление такой цепочки на поверхности оксида бария приводит к значительному снижению искривления энергетических зон оксида вверх, то есть к снижению работы выхода катодного материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. – 2013, Вып. 4(519), с. 187-190.
2. Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии). // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-электроника. – 2008, Вып. 4 (497), с. 3 – 22.
3. 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.
4. Соколов А.М., Каргин А.Н., Морозов О.А. Современные металлооксидные катоды для СВЧ-приборов. // Электронная техника. Серия 1: СВЧ-техника. – 2011, Вып. 1 (508), с. 64-69.
5. Леденцова Н.Е., Ли И.П. Исследование возможности создания прессованных оксидно-никелевых катодов для магнетронов сантиметрового диапазона длин волн. // «INTERMATIC – 2 0 1 4». /атериалы Международной НТК 2014. – М.: МИРЭА. Часть 3, с. 156-158.
6. Алексеев Ю.В., Каничева И.Р., Королев В.В. и др. Исследование поверхности оксидно-никелевого термокатада. // Препринт. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. – 1987, 16 с.
7. Ли И.П., Капустин В.И., Свитов В.И. и др. Структура электронных уровней кислородных вакансий в оксиде бария. // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ - техника, вып. 2(525). - 2015, с.45-58.
8. Физико-химические свойства окислов. // Справочник под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Из-во «Металлургия». - 1969. 456 с.
9. Капустин В.И. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1991, т.55, №12, с. 2455-2458.
10. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов. // Перспективные материалы. – 2000, № 2, с. 5 – 17.