

Синергетические эффекты влияния микропримесей на электронную структуру оксидно-никелевых катодов

В.И. Капустин, И.П. Ли, Н.Е. Кожевникова*

Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11

**Москва, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78*

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

С использованием методов электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) установлено, что совместное легирование кристаллитов оксида бария никелем и такими элементами, как иттрий, рений, палладий, стронций приводит к синергетическому эффекту – снижению искривления энергетических зон кристаллитов у их поверхности, то есть к снижению работы выхода материала.

Ключевые слова: катодный материал, влияние микро-примесей, термоэлектронная эмиссия.

Trace impurities have synergistic effects on electronic structure of oxide-nickel cathodes.

V.I. Kapustin, I.P. Li, N.E. Kozhevnikova*

Moscow, JSC «Pluton», Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st., 11

**Moscow, MIREA-Russian Technology University, Vernadskiy av., 78*

Using the methods of electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) and characteristic electron energy losses (EEL), it was found that the joint doping of barium oxide crystallites with nickel and such elements as yttrium, rhenium, palladium, strontium leads to a synergistic effect - a decrease in the curvature of the energy bands of crystallites at their surface, that is, to a decrease in the work function of the material.

Key words: metal-porous cathodes, cathode material, influence of micro-impurities, thermionic emission.

Основным эмиссионно-активным компонентом большинства материалов катодов СВЧ приборов являются кристаллиты ВаО, которые формируются в материале на этапе изготовления и термического активирования катода. Эмиссионные свойства чистых кристаллитов ВаО определяются кислородными вакансиями, формирующими на поверхности оксида поверхностные состояния акцепторного типа, которые приводят к искривлению энергетических зон у поверхности оксида вверх [1]. При этом в различных типах катодов концентрация вакансий в кристаллитах ВаО после изготовления катода лежит в интервале $2\text{-}6\cdot 10^{25}\text{ м}^{-3}$ и достигает величины $3\text{-}5\cdot 10^{26}\text{ м}^{-3}$ после активирования катода [2-3]. В работе [4] было впервые установлено синергетическое влияние примесей кальция и стронция на электронную структуру кристаллитов оксида бария. Целью работы является экспериментальное исследование совместного влияния примесей никеля и других типов микропримесей в кристаллитах оксида бария на электронную структуру оксида бария.

Для исследования влияния микролегирования на электронную структуру кристаллитов оксида бария, прежде всего на объемную и поверхностную концентрацию кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария, а также для исследования возможного синергетического эффекта двойного легирования, были изготовлены экспериментальные образцы материалов в виде таблеток диаметром 7 мм и толщиной 1 мм, полученных спеканием и последующим прессованием смеси порошка карбоната бария и порошков дополнительных компонентов в количестве 10% (весовых) – оксида иттрия, рения, палладия, карбоната стронция. Спекание порошков проводили в вакууме при температуре 1200 °С в течение 2 часов на никелевой пластине. Так как при

указанной температуре никель обладает заметной летучестью, то в результате спекания в образцах материалов формировались кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии, кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии и легированные атомами дополнительного компонента (иттрия, рения, палладия, стронция), а также кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии и легированные атомами дополнительного компонента и атомами никеля.

Электронные состояния элементов в образцах материалов исследовали методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), при этом расшифровку спектров проводили путем разбиения пиков в спектрах ЭСХА на гауссовы пики с учетом влияния окружения атома другими элементами на сдвиги пиков атомов, которые зависят от величины электроотрицательности указанных элементов. В качестве примера на рис. 1 приведена структура $3d_{5/2}$ -электронного уровня бария в образце материала $90\%BaCO_3+10\%Y_2O_3$. Расшифровка электронных состояний бария в образцах материалов приведена в таблице 1.

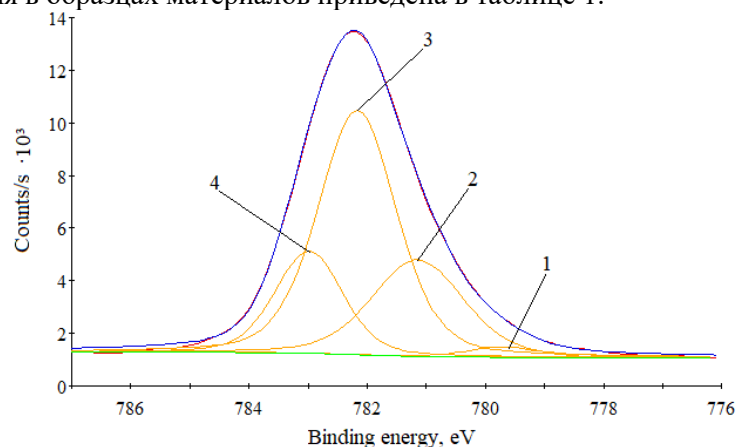


Рис. 1. Структура $3d_{5/2}$ -электронного уровня бария в образце материала $BaCO_3+10\%Y_2O_3$

Таблица 1
Расшифровка $3d_{5/2}$ -электронных спектров бария в образцах материалов

№ пика	Энергия пика, eV	Интенсивность пика, counts/s	Ширина пика, eV	Барий в фазе
1	90%BaCO₃+10%Y₂O₃			
1.1	779.70	404.39	1.40	Ba(OH) ₂ ·H ₂ O
1.2	781.15	3670.98	1.83	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Y _z
1.3	782.17	9302.08	1.57	BaO _(1-x)
1.4	782.99	3893.82	1.34	Ba _(1-y) O _(1-x) Y _y
2	90%BaCO₃+10%Re			
2.1	780.32	1845.19	1.80	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Re _z
2.2	781.71	13073.08	1.87	BaO _(1-x)
2.3	782.58	609.98	0.96	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y
3	90%BaCO₃+10%Pd			
3.1	780.64	2219.60	1.80	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Pd _z
3.2	781.79	12472.40	1.88	BaO _(1-x)
3.3	782.61	1622.85	1.16	Ba _(1-y) O _(1-x) Pd _y
4	90%BaCO₃+10%SrCO₃			
4.1	780.55	1426.20	1.99	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Sr _z
4.2	782.14	7593.82	1.85	BaO _(1-x)
4.3	783.07	1129.03	1.04	Ba _(1-y) O _(1-x) Sr _y

Концентрацию кислородных вакансий в образцах материалов исследовали методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) при энергии первичных

электронов 1005 eV с шагом регистрации 0.05 eV. Для повышения чувствительности метода проводили цифровое дифференцирование спектров.

Так как нестехиометричный оксид бария, содержащий кислородные вакансии, является полупроводником донорного типа, а остальные оксидные фазы в материале — диэлектрики, характеристические потери электронов в катодном материале обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазмонов в оксиде бария, энергии которых соответственно $\Delta E_{об}$ и $\Delta E_{пов}$ определяются выражениями

$$\Delta E_{об} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{об}}{\varepsilon \varepsilon_0 m^*}} \quad (1)$$

$$\Delta E_{пов} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{пов}}{2 \varepsilon \varepsilon_0 m^*}} \quad (2)$$

где e^* — эффективный заряд кислородной вакансии, m^* — эффективная масса электронов кислородных вакансий, \hbar — постоянная Планка, ε_0 — диэлектрическая постоянная, $\varepsilon = 3.6$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость оксида бария, $N_{об}$ — объемная концентрация кислородных вакансий, $N_{пов}$ — поверхностная концентрация кислородных вакансий [3]. Таким образом, полные потери ΔE на возбуждение плазмонных колебаний можно представить в виде

$$\Delta E = n_1 E_{об} + n_2 E_{пов} \quad (3)$$

где n_1 и n_2 — целые числа.

Положение края валентной зоны N_{VS} относительно уровня Ферми E_F определяли методом ЭСХА с учетом того, что вблизи края валентной зоны плотность электронных состояний $N_V(E)$ описывается приближенным соотношением

$$N_V(E) \approx \sqrt{|E_{VS} - E|} \quad (4)$$

В этом случае зависимость квадрата интенсивности сигнала ЭСХА от энергии связи будет прямой линией, экстраполяция которой к оси энергии и позволяет определить параметр E_{VS} относительно уровня Ферми. Значения параметра E_{VS} в свою очередь позволяет определить величину направления искривления энергетических зон V в кристаллитах оксида бария у поверхности.

В таблице 2 приведены сводные данные по указанным параметрам электронной структуры фаз, сформировавшихся в составе исследованных образцов материалов в результате их отжига в вакууме. При расшифровке фаз в таблице 2 учитывали результаты таблицы 1, а также принимали во внимание значение интенсивностей пиков характеристических потерь.

Таблица 2

Параметры характеристических потерь и объемной и поверхностной концентрации кислородных вакансий в материалах

№ фазы	Фаза	Параметр				
		E_S , eV	E_D , eV	N_S , m^{-3}	N_D , m^{-3}	N_S/N_D
1	90%BaCO₃+10%Y₂O₃					
1.1	Ba _(1-y) O _(1-x) Y _y	2.06	3.36	$5.38 \cdot 10^{24}$	$7.15 \cdot 10^{24}$	0.75
1.2	BaO _(1-x)	5.57	7.61	$4.45 \cdot 10^{25}$	$4.15 \cdot 10^{25}$	1.07
1.3	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Y _z	7.61	10.89	$4.53 \cdot 10^{25}$	$4.63 \cdot 10^{25}$	0.98
2	90%BaCO₃+10%Re					
2.1	BaO _(1-x)	2.23	2.89	$6.30 \cdot 10^{24}$	$5.29 \cdot 10^{24}$	1.19
2.2	Ba _(1-y) O _(1-x) Re _y	3.78	5.03	$1.55 \cdot 10^{25}$	$1.37 \cdot 10^{25}$	1.13
2.3	Ba _(1-y-z) O _(1-x) Ni _y Re _z	7.21	10.05	$4.06 \cdot 10^{25}$	$3.95 \cdot 10^{25}$	1.03
3	90%BaCO₃+10%Pd					
3.1	BaO _(1-x)	2.43	3.08	$7.48 \cdot 10^{24}$	$6.01 \cdot 10^{24}$	1.25

3.2	$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$	3.83	5.49	$1.26 \cdot 10^{25}$	$1.33 \cdot 10^{25}$	0.95
3.3	$Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_yPd_z$	7.36	10.62	$4.23 \cdot 10^{25}$	$4.41 \cdot 10^{25}$	0.96
4	90%BaCO₃+10%SrCO₃					
4.1	$BaO_{(1-x)}$	2.20	2.90	$6.13 \cdot 10^{24}$	$5.33 \cdot 10^{24}$	1.15
4.2	$Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_ySr_z$	3.82	5.79	$1.72 \cdot 10^{25}$	$1.97 \cdot 10^{25}$	0.87
4.3	$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Sr_y$	7.78	11.29	$4.73 \cdot 10^{25}$	$4.98 \cdot 10^{25}$	0.94

При изучении положения верхнего края валентной зоны в оксидных фазах методом ЭСХА не имеется возможности отдельно определить положение края валентной зоны для каждой оксидной фазы по отдельности в случае, если имеется несколько оксидных фаз. В то же время суммарное положение верха валентной зоны и определяет величину суммарного искривления энергетических зон, то есть величину работы выхода материала. В таблице 3 приведены значения положения верха валентной зоны относительно уровня Ферми и величину суммарного искривления энергетических зон V в кристаллитах оксида бария для исследованных материалов.

Таблица 3

Параметры искривления энергетических зон у поверхности кристаллитов оксида бария

Параметр	Образец материала					
	BaCO ₃ [5]	BaCO ₃ + CaCO ₃ [5]	BaCO ₃ + Y ₂ O ₃	BaCO ₃ + Re	BaCO ₃ + Pd	BaCO ₃ + SrCO ₃
E_{vs}, eV	2.70	2.75	4.15	3.45	3.83	3.48
V, eV	1.33	1.28	-0.12	0.58	0.20	0.55

Таким образом, результаты исследований позволяют сделать следующие заключения:

- При введении в катодный материал легирующей примеси и никеля в виде пара никеля в результате отжига образца на никелевой подложке, помимо фазы $BaO_{(1-x)}$, формируется и фаза $Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Ni_y$, то есть кристаллиты оксида бария, содержащие кислородные вакансии и растворенные примесные атомы никеля, а также фазы $Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_yMe_z$, где Me – атом легирующей примеси.

- именно последняя фаза характеризуется пониженной поверхностной концентрацией кислородных вакансий относительно значения объемной концентрации вакансий в объеме фазы.

- совместное легирование кристаллитов оксида бария никелем и такими примесными элементами, как иттрий, рений, палладий, стронций приводит к снижению искривления энергетических зон оксида бария у его поверхности, то есть к снижению величины работы выхода оксида бария. В этом и проявляется синергетический эффект совместного легирования кристаллитов оксида бария двумя типами примесных атомов.

Литература

- Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
- Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. и др. // ЖТФ. 2017. Том 87, вып. 1. С. 105-115.
- Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. и др. // ЖТФ. 2019. Том 89, вып. 5. С. 771-780.
- Ли И.П., Петров В.С., Прокофьева Т.В., Леденцова Н.Е. и др. // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ - техника, вып. 2(525). 2015. с. 45-58.
- Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е. и др. // Электронная техника. Сер. 1, СВЧ-техника. 2016. Вып. 1(528). С. 8-18.