

13.2;13.3;13.4

## Влияние микропримесей *d*-элементов на электронную структуру кристаллитов оксида бария в катодах СВЧ-приборов

© В.И. Капустин<sup>1</sup>, И.П. Ли<sup>2</sup>, А.В. Шуманов<sup>1,2</sup>, С.О. Москаленко<sup>1,2</sup>, Р.Р. Залялиев<sup>1</sup>, Н.Е. Кожевникова<sup>2</sup><sup>1</sup> МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия<sup>2</sup> АО „Плутон“, Москва, Россия

E-mail: kapustin@mirea.ru

Поступило в Редакцию 15 августа 2019 г.

В окончательной редакции 15 августа 2019 г.

Принято к публикации 28 октября 2019 г.

С использованием метода электронной спектроскопии для химического анализа впервые экспериментально установлено, что микропримеси *d*-элементов (W, Re, Ni, Pd, Os) в кристаллитах BaO из состава катодов СВЧ-приборов приводят к формированию на поверхности кристаллитов поверхностных состояний донорного типа, которые могут частично компенсировать поверхностные состояния акцепторного типа, обусловленные поверхностными кислородными вакансиями, что приводит к снижению потенциального барьера на поверхности кристаллитов и соответственно к снижению величины работы выхода катода.

**Ключевые слова:** катоды СВЧ-приборов, кристаллиты оксида бария, микропримеси *d*-элементов, поверхностные состояния донорного и акцепторного типа.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.03.48983.18014

Основным эмиссионно-активным компонентом большинства материалов катодов СВЧ-приборов являются кристаллиты BaO, которые формируются в материале на этапе изготовления и термического активирования катода. Эмиссионные свойства чистых кристаллитов BaO определяются кислородными вакансиями, формируемыми 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 BaO после изготовления катода лежит в интервале  $(2-6) \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  и достигает величины  $(3-5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$  после активирования катода [2,3]. В то же время распространенной является концепция, согласно которой на поверхности кристаллитов BaO имеет место адсорбция электроположительных атомов (бария, кальция, стронция), формирующих поверхностные состояния донорного типа, что приводит к искривлению энергетических зон оксида вниз [4].

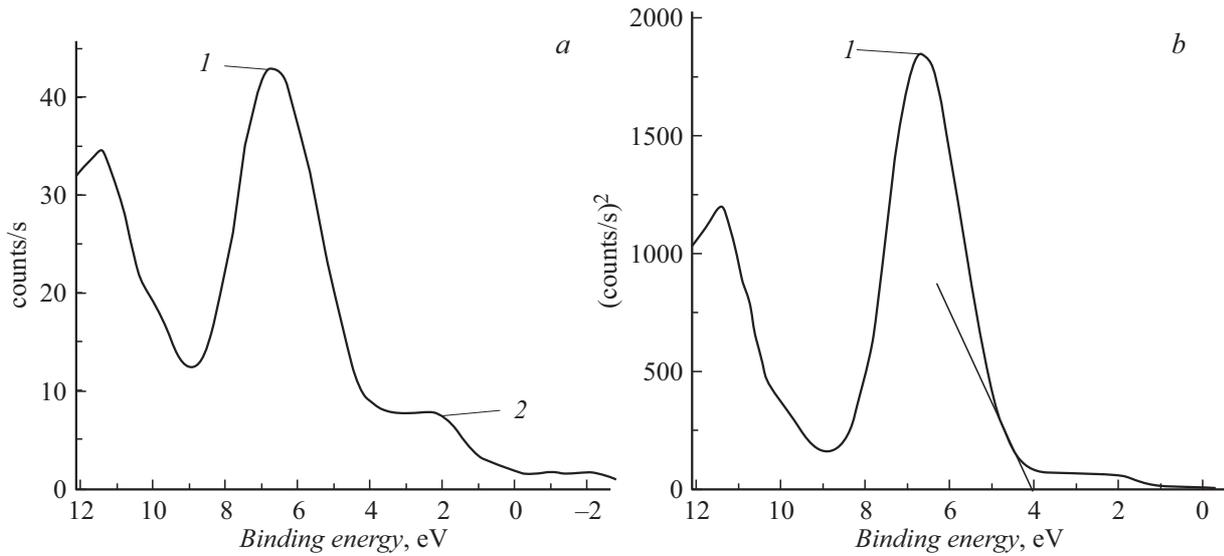
Другим компонентом материалов катодов является металлическая фаза, в качестве которой используются Ni (оксидно-никелевые катоды), W (металлопористые и скандатные катоды), Pd (палладий-бариевые катоды), а также Re или Os, которые применяются в некоторых типах катодов в качестве пленочных покрытий, снижающих работу выхода и повышающих долговечность катодов. Традиционно считается [1,5], что тремя основными функциями металлической фазы катода являются иницирование разложения карбонатов или алюминатов бария, используемых в качестве компонентов при изготовлении катодов, с выделением кристаллитов BaO; формирование в кристаллитах оптимальной концентрации

кислородных вакансий; обеспечение необходимой электропроводности и теплопроводности материала катода.

При формировании электронной структуры многокомпонентных материалов основными факторами, определяющими характер этой структуры, являются валентный, размерный и электронный. Поэтому задача настоящей работы состоит в исследовании влияния указанных факторов на характер искривления энергетических зон у поверхности кристаллитов оксида бария.

Двойные диаграммы состояния BaO, а также оксидов Ca, Al, Sc, W, Re, Os, Pd, Ni имеют эвтектический характер, в них отсутствуют области взаимной растворимости оксидов, хотя нулевой взаимной растворимости компонентов не бывает в принципе. Действительно, в работах [2,6] методами оптической спектроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) было показано влияние микропримесей Ca, Al, Sc, а также синергетический эффект влияния микропримесей Ca и Sr (микропримесей *s*- и *p*-элементов) на электронную структуру кристаллитов BaO, а также на возможное появление пространственного упорядочения кислородных вакансий в кристаллитах BaO. Показано влияние микропримесей Ni (валентность +2.1–2.2) и Sc (валентность +3), ионный радиус которых составляет 0.54 и 0.60 от ионного радиуса Ba, на сдвиг валентной зоны кристаллитов BaO и упорядочение кислородных вакансий в объеме кристаллитов. Данные исследования фактически позволили выявить влияние валентного и размерного факторов микропримесей на электронную структуру BaO.

Такие компоненты катодных материалов, как Ni, W, Re, Pd, Os, являются типичными *d*-элементами с узкой *d*-зоной, расположенной на расстоянии  $E_B = 0.0-6.0 \text{ eV}$



**Рис. 1.** Электронные спектры валентной зоны образца BaO + 10 wt.% Ni(nano). Пояснение в тексте.

относительно уровня Ферми соответствующего металла, что соизмеримо с шириной запрещенной зоны кристаллитов BaO. Поэтому можно ожидать, что при легировании кристаллитов BaO микропримесями *d*-элементов может проявиться третий — электронный — фактор влияния микропримесей на электронную структуру кристаллитов BaO.

Образцы материалов были получены прессованием таблеток диаметром 7.6 mm и толщиной 1 mm из порошка карбоната бария (средний размер частиц 5 μm) и порошков Pd, Os, Re (размер частиц 10–20 μm), W (размер частиц 2–5 μm), наноразмерного порошка Ni (средний размер частиц 80 nm), порошка Ni (размер частиц 10–20 μm) с последующим спеканием в вакууме при температуре 1200°C в течение 2 h. В результате в материалах формировались кристаллиты BaO, легированные другими компонентами в пределах их максимально возможной растворимости. Электронная структура валентной зоны образцов исследовалась с использованием спектрометра Theta Probe фирмы Thermo Scientific методом ЭСХА, шаг развертки спектров 0.05 eV. Обработка результатов проводилась с использованием методик, описанных в работе [2].

На рис. 1, *a* приведены электронные спектры валентной зоны образца материала на основе карбоната бария, содержащего 10 wt.% нанопорошка Ni. Пик 1 относится собственно к валентной зоне BaO, пик 2 — к зоне проводимости частиц порошка Ni. Поскольку плотность состояний у края валентной зоны оксида приблизительно равна

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

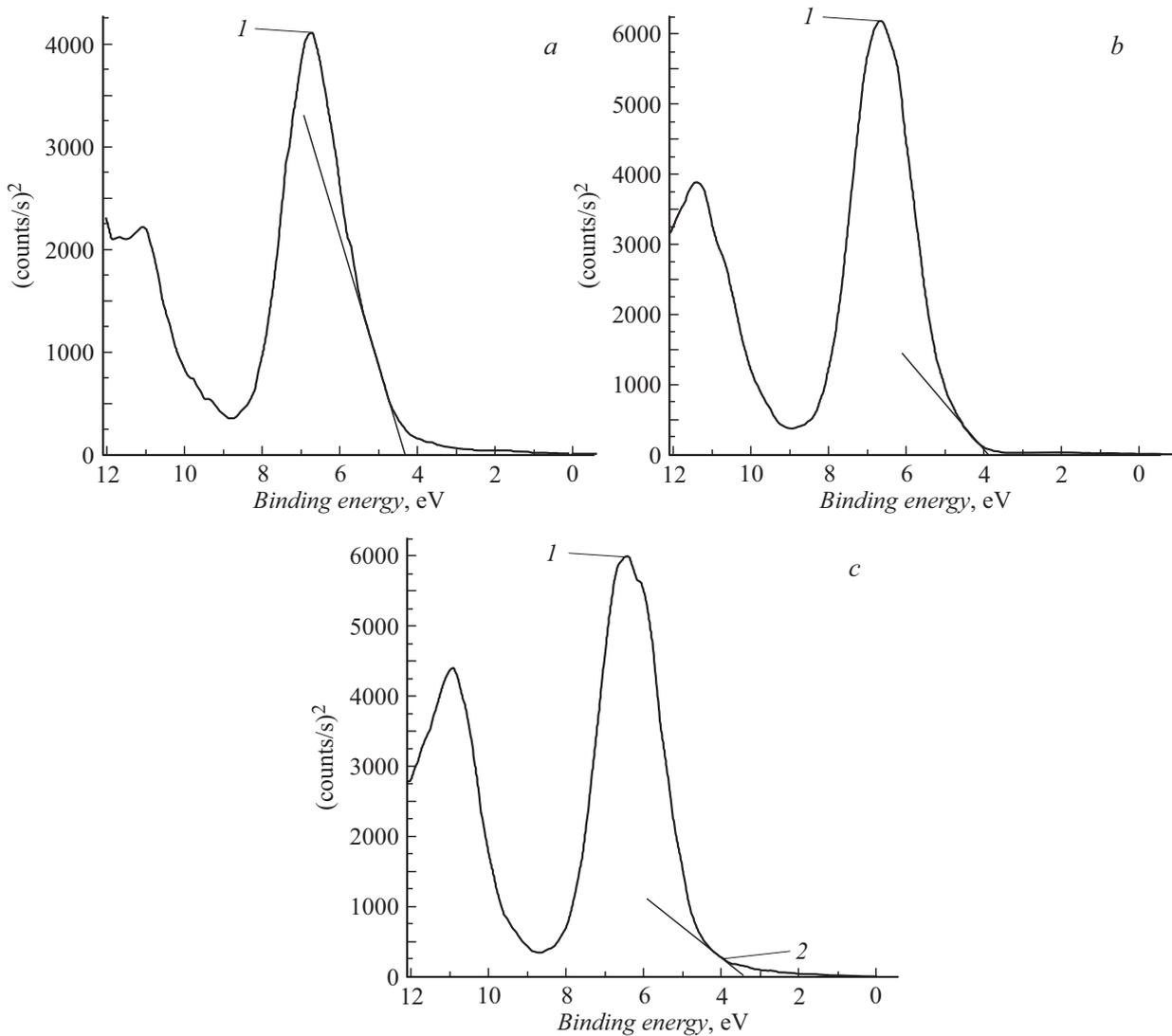
(где  $E_{VS}$  — положение верха валентной зоны на поверхности оксида), на рис. 1, *b* представлен электронный спектр в координатах энергия связи–квадрат интенсивности.

Прямая, проведенная у правого края пика 1, позволяет определить величину  $E_{VS}$ .

На рис. 2 показаны электронные спектры валентной зоны BaO, содержащего микропримеси Os (*a*), Pd (*b*) и Re (*c*), в координатах энергия связи–квадрат интенсивности, позволяющие определить параметр  $E_{VS}$  для BaO с указанными микропримесями.

В таблице приведены значения величины  $(E_F - E_{VS})$  для BaO, легированного микропримесями при совместном спекании порошка карбоната бария с порошками Os, Pd, Re (10–20 μm), нанопорошком Ni (80 nm), а также некоторые параметры легирующих элементов: число *d*-электронов в атомах, энергия связи *d*-электронов  $E_B$  в чистых металлах, максимальная валентность элемента, ионный радиус элемента  $R_i$  относительно ионного радиуса бария  $R_{Ba}$ . Для сравнения в таблице приведены также указанные параметры для образцов, полученных спеканием с порошком W (2–5 μm), порошком Ni (10–20 μm), порошком карбоната кальция (5 μm), взятые из работ [2,6].

На рис. 3 приведена модель электронной структуры оксида бария, содержащего кислородные вакансии и микропримеси *d*-элементов. На рисунке использованы следующие обозначения:  $E_C, E_D, E_V$  — положение низа зоны проводимости, уровня кислородных вакансий и верха валентной зоны в объеме;  $E_F$  — уровень Ферми; 1 — плотность состояний уровня вакансий в объеме, который расщепляется на две подзоны из-за их неупорядоченного расположения в кристаллитах [6]; 2 — плотность акцепторных состояний на поверхности, обусловленная поверхностными кислородными вакансиями; 3 и 4 — плотность собственных поверхностных состояний оксида; 5 — плотность донорных поверхностных состояний, обусловленных микропримесями *d*-элементов на поверхности;  $E_{CS}, E_{VS}, E_{DS}, E_A$  — положения уровней



**Рис. 2.** Электронные спектры валентной зоны ВаО с микропримесями Os (a), Pd (b) и Re (c) в координатах энергия связи–квадрат интенсивности.

и состояний на поверхности. Отметим, что  $E_B \neq E_A$ , но, очевидно,  $E_A \propto E_B$ .

Величина работы выхода  $\phi$  оксида с широкой запрещенной зоной равна

$$\phi = \chi + \psi + V, \quad (2)$$

где  $\chi = 0.80 \text{ eV}$  — электронное сродство ВаО,  $V = (E_C - E_{CS})$  — величина искривления зон у поверхности оксида,  $\psi$  — внутренняя работа выхода, равная

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

В соотношении (3)  $h$  — постоянная Планка,  $m^*$  — эффективная масса электрона,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\Delta E_g = (E_C - E_D)$ ,  $N_D$  — концентрация кислородных вакансий в объеме оксида. Поскольку ширина запрещенной зоны оксида бария равна  $(E_C - E_V) = 4.71 \text{ eV}$  [2], при концентрации вакансий

$N_D = (2-6) \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ , т.е. после изготовления катода, но до его активирования, и комнатной температуре  $T = 300 \text{ K}$  величина

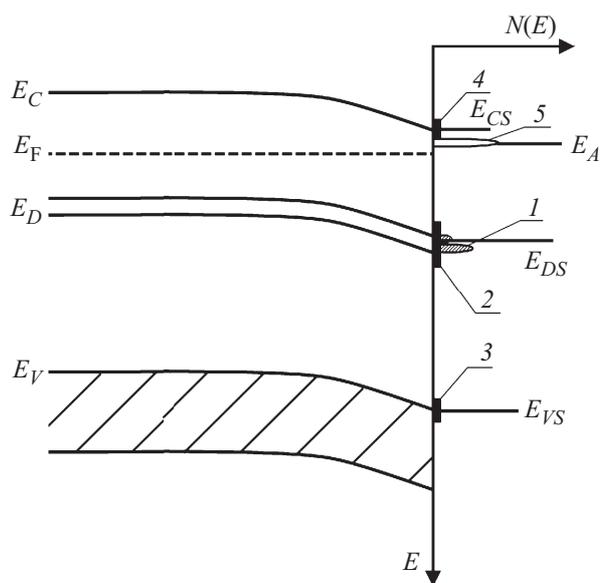
$$(E_F - E_V) = (E_C - E_V) - \psi = 4.03 \text{ eV} \quad (4)$$

в объеме оксида в соответствии с выражением (3). С учетом величины  $(E_F - E_{VS})$ , приведенной в таблице для различных легирующих примесей, для некоторых микропримесей в ВаО при комнатной температуре имеет место изгиб зон у поверхности вверх, а для некоторых микропримесей — изгиб зон вниз, как указано в таблице. Отметим, что с ростом концентрации кислородных вакансий, т.е. при активировании катода, и с ростом температуры величина  $\psi$  в соответствии с (3) уменьшается, а величина  $(E_F - E_V)$  растет.

Полученные экспериментальные результаты с учетом данных таблицы и модели, приведенной на рис. 3, позволяют сформулировать следующий механизм влияния

Положение края валентной зоны относительно уровня Ферми оксида бария, легированного микропримесями d-элементов

Параметр	Чистый ВаО	Легирующие элементы						
		Ca	W	Re	Ni		Pd	Os
Размер частиц порошка	5 μm	5 μm	2–5 μm	10–20 μm	10–20 μm	80 nm	10–20 μm	10–20 μm
Число d-электронов	–	–	4	5	8		10	6
$E_B, eV$ (в металле)	–	–	6.0	4.0	4.0		1.0	
Максимальная валентность	+2	+2	+6	+7	+2.1–2.2		+4	+8
$R_i/R_{Ba}$	1.0	0.76	0.48	0.38	0.54		0.47	0.48
$(E_F - E_{VS}), eV$	2.70	2.75	3.05	3.45	3.18	4.03	3.83	4.30
Направление искривления зон у поверхности		Вверх				Нет	Вверх	Вниз



**Рис. 3.** Модель электронной структуры оксида бария, содержащего кислородные вакансии и микропримеси d-элементов. Пояснение в тексте.

микропримесей d-элементов на электронную структуру кристаллитов ВаО из состава катодов СВЧ-приборов.

1. Кислородные вакансии в чистом ВаО формируют на поверхности кристаллитов ВаО поверхностные состояния акцепторного типа, которые приводят к изгибу электронных зон у поверхности оксида вверх.

2. Микропримеси d-элементов в кристаллитах ВаО, валентность которых больше +2, формируют на поверхности кристаллитов поверхностные состояния донорного типа. В зависимости от положения энергии этих донорных состояний относительно положения

акцепторных состояний кислородных вакансий, а также от величины поверхностной плотности d-элементов и поверхностной плотности кислородных вакансий акцепторные состояния могут заполняться электронами с указанных поверхностных донорных состояний, а не с состояний в объеме оксида. Это может привести к изменению величины и знака поверхностного заряда оксида, т.е. к изменению величины и направления искривления зон у поверхности оксида и соответственно к изменению его работы выхода. Данный эффект наглядно проявляется при легировании кристаллитов оксида бария осмием.

3. Использование нанопорошка d-элемента для легирования кристаллитов оксида бария позволяет эффективно повысить поверхностную плотность d-элементов в кристаллитах ВаО.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
- [2] Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. // ЖТФ. 2017. Т. 87. В. 1. С. 105–115.
- [3] Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О., Буш А.А., Лебединский Ю.Ю. // ЖТФ. 2019. Т. 89. В. 5. С. 771–780.
- [4] Свешиников В.К., Базаркин А.Ф. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2014. В. 1(520). С. 70–75.
- [5] Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1(509). С. 5–25.
- [6] Капустин В.И., Ли И.П., Петров В.С., Леденцова Н.Е., Турбина А.В. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2016. В. 1(528). С. 8–18.