

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОНОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ГАФНАТА БАРИЯ

Общая постановка проблемы и ее связь с научно-практическими задачами. Простые оксиды щелочноземельных металлов BaO , CaO , SrO , а также твердые растворы простых оксидов $(Ba, Ca, Sr)O$ и смешанные оксиды $Ba_xMe_yO_z$ широко используются в эмиссионной электронике в качестве материалов термоэлектронных катодов [1]. Эти материалы являются типичными полупроводниками, термоэмиссионные свойства которых определяются энергетической структурой электронных состояний [2]. Сама структура и элементарные процессы, протекающие как на эмитирующей поверхности, так и в объеме материала катода, обуславливают его эмиссионную активность и эксплуатационные характеристики.

Обзор публикаций и анализ нерешенных проблем. В результате экспериментальных исследований катодных материалов на основе гафната бария [3] установлено, что эмиссионная активность таких материалов, изготовленных методом прессования и последующего спекания в инертной среде, зависит от массового соотношения в образцах рабочих компонент: порошка гафната бария и мелкодисперсного вольфрама. При этом образцы состава 63 мас. % $BaHfO_3$ – 37 мас. % W обладают заметно лучшими эмиссионными свойствами. Причин существенно нелинейной зависимости эмиссионных свойств от концентрации мелкодисперсного вольфрама установлено не было. Наряду с этим, традиционно считается, что оксидные катоды, содержащие оксид бария, относятся к полупроводникам донорного типа [2], хотя имеется мнение, что в некоторых условиях они могут представлять собой полупроводники акцепторного типа [4].

Теоретические исследования влияния энергетической структуры электронных состояний на эмиссионные свойства полупроводников донорного типа [5,6] показали существенную зависимость этих свойств от глубины залегания «работающего» донорного уровня и концентрации примесных атомов, обеспечивающих энергетическое состояние электронов, соответствующее «работающему» донорному уровню. Но эти исследования носили общий характер для достаточно широкой группы эмиссионных материалов.

Цель исследований

Целью работы являлось определение энергетической структуры электронных состояний, обеспечивающей наблюдаемую эмиссионную активность термоэлектронных катодов, изготовленных из материалов на основе гафната

бария, и объяснение различий в эмиссионных свойствах для различных составов образцов.

Результаты исследований

К теоретическому анализу, направленному на установление энергетической структуры эмиссионных материалов на основе гафната бария, были взяты экспериментальные данные: для образцов – индивидуальный $BaHfO_3$; 80мас.% $BaHfO_3$ – 20мас.% W ; 63мас.% $BaHfO_3$ – 37мас.% W ; 13мас.% $BaHfO_3$ – 87мас.% W из [3] и для $2BaO \cdot HfO_2$ из [7].

Началу анализа предшествовала традиционная обработка экспериментальных температурных зависимостей плотности термоэмиссионного тока, состоящая в построении зависимостей $\lg(j/T^{5/4}) = f(1/T)$ и $\lg(j/T^{1/2}) = f(1/T)$, на основании которых удается получить оценочные значения величин, характеризующих энергетическую структуру электронных состояний: χ – глубину зоны проводимости (внешнюю часть работы выхода), E_d – глубину

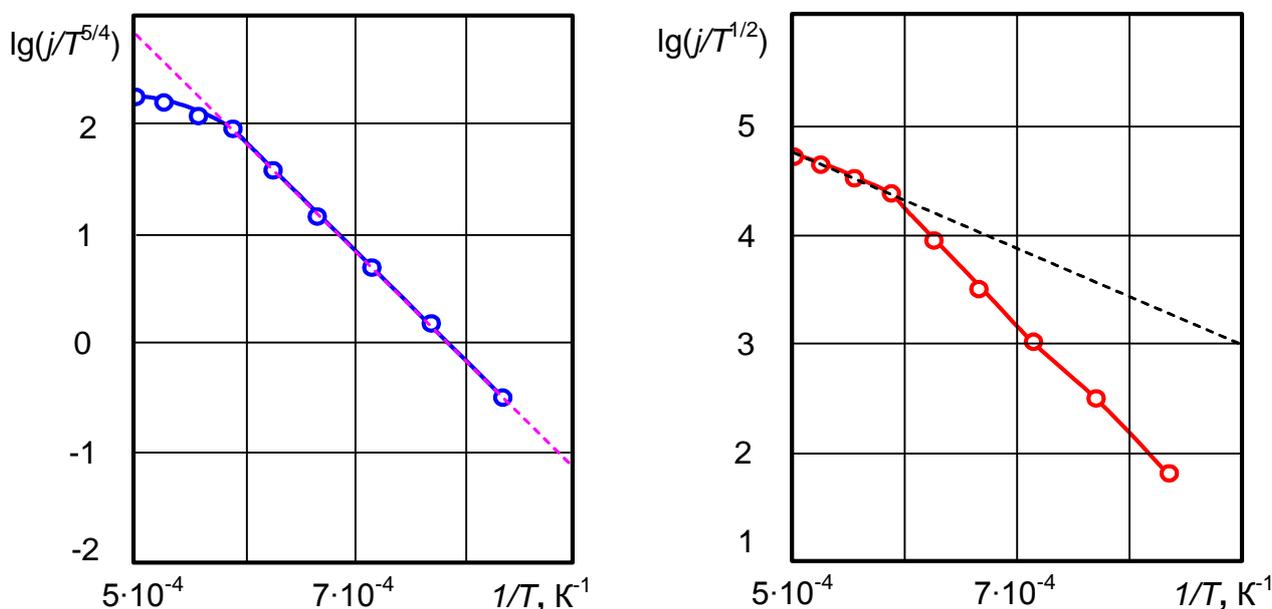


Рис. 1. Зависимости $\lg(j/T^{5/4}) = f(1/T)$ и $\lg(j/T^{1/2}) = f(1/T)$, для образца 63 мас. % $BaHfO_3$ – 37 мас. % W

залегания донорного уровня и n_d – концентрацию доноров. На рис. 1 приведены зависимости, позволившие установить следующие ориентировочные значения характеристик электронных состояний образца 63 мас.% $BaHfO_3$ – 37мас.% W : $\chi = 0,90$ эВ; $E_d = 2,13$ эВ; концентрация доноров для области низких температур $n_d = 5,05 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, а для области высоких температур $n_d = 3,99 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Обработка результатов по термоэмиссии индивидуального $BaHfO_3$, образца $2BaO \cdot HfO_2$ и других образцов показала, что значение χ и E_d для них практически совпадают с приведенными выше значениями. При этом величины концентраций доноров не совпадают с таковыми для катода 63мас.% $BaHfO_3$ – 37 мас. % W .

Сопоставляя полученные значения χ и E_d со значениями, характерными для классического оксидного катода на основе ВаО ($\chi = 0,7$ эВ, $E_d = 0,3; 0,7; 1,3$ и $1,9$ эВ), следует отметить, что в образцах на основе гафната бария донорные центры, как и в случае ВаО, скорее всего связаны со свободным барием, но только находящимся в энергетическом состоянии с $E_d = 1,9$ эВ. Внешняя часть работы выхода, определяемая составом и структурой поверхности эмиттера, однако, для образцов на основе гафната бария отличается от χ для ВаО и имеет значение вблизи $0,9$ эВ.

Теоретический расчет зависимостей $j(T)$ и $\phi(T)$ при варьировании χ и E_d , вблизи полученных ранее значений в предположении того, что материалы на

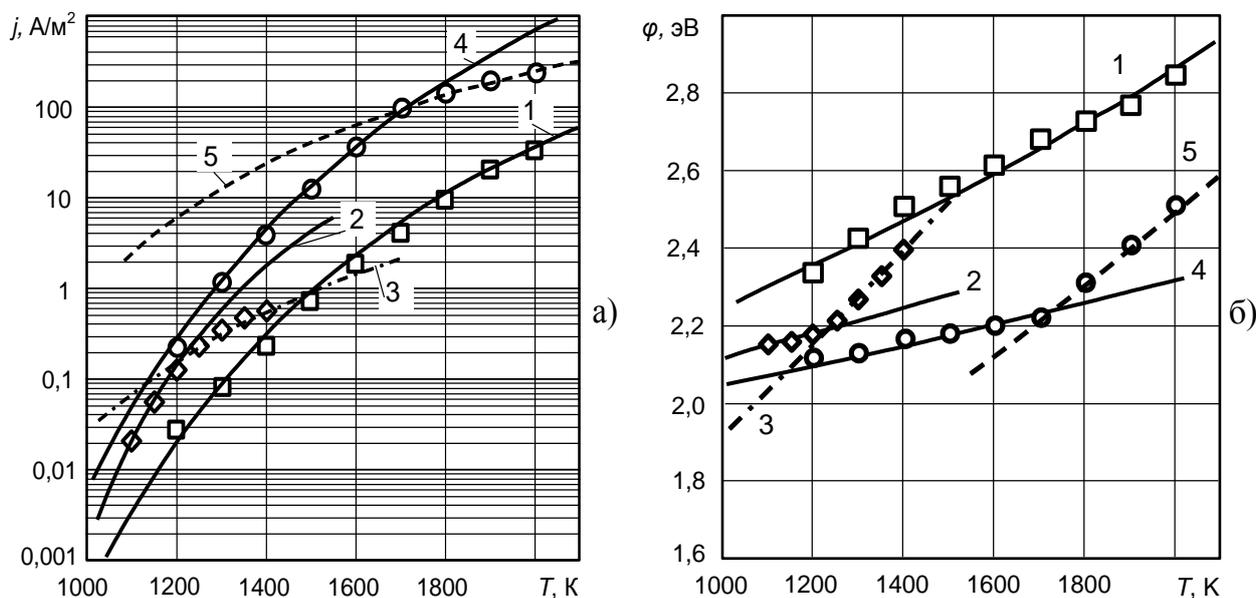


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и теоретических температурных зависимостей: а) – плотности термоэмиссионного тока, б) – работы выхода электрона для катодов на основе гафната бария; эксперимент: \square – $BaHfO_3$; \diamond – $2BaO \cdot HfO_2$; \circ – $63\% BaHfO_3 - 37\% W$; теория: 1, 2, 4 – $E_d = 1,9$ эВ; 3, 5 – $E_d = 0,7$ эВ

основы гафната бария являются полупроводниками донорного типа, был сопоставлен с экспериментальными зависимостями (см. рис. 2).

Наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных данных для всех катодов имеет место при $\chi = 0,86$ эВ (см. рис. 2), причем для $BaHfO_3$ во всем температурном диапазоне $E_d = 1,9$ эВ и $n_d = 6 \cdot 10^{21} m^{-3}$. Для катода $2BaO \cdot HfO_2$ при $T \leq 1250$ К теория совпадает с экспериментом при $E_d = 1,9$ эВ и $n_d = 1,3 \cdot 10^{23} m^{-3}$, а в области температур $T > 1250$ К – при $E_d = 0,7$ эВ и $n_d = 8,0 \cdot 10^{20} m^{-3}$. В то же время, для катода $63\% BaHfO_3 - 37\% W$ совпадение теории и эксперимента имеет место в области темпе-

ратур $T \leq 1700$ К при $E_d = 1,9$ эВ и $n_d = 8,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, а в области температур $T > 1700$ К при $E_d = 0,7$ эВ и $n_d = 3,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Такое изменение энергетической структуры донорных уровней - переход «работающего» донорного уровня из состояния с 1,9 эВ в состояние 0,7 эВ и скачкообразное достаточно большое изменение концентраций донорных уровней скорее всего маловероятно.

Действительно, как показывают расчеты, проведенные по методике, описанной в [6], для полупроводникового катода донорного типа при $n_d = 3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ энергетический уровень доноров $E_d = 0,7$ эВ опустошается при $T \geq 1300$ К и не оказывает заметного влияния на работу выхода электрона.

Более вероятное на наш взгляд объяснение наблюдаемых температурных зависимостей плотности термоэмиссионного тока и работы выхода электрона может быть дано в предположении изменяемости величины концентрации доноров при изменении температуры эмиттера и неизменных значениях $\chi = 0,86$ эВ и $E_d = 1,9$ эВ.

На рис. 3. представлены расчетные зависимости концентрации донорных уровней в изученных катодных материалах на основе гафната бария в предположении неизменных значений $\chi = 0,86$ эВ и $E_d = 1,9$ эВ. Достаточно хорошее объяснение полученным результатам дают представления о том, что концентрация доноров (донорных уровней) определяется концентрацией бария в объеме эмиттера и на эмитирующей поверхности.

Образец $2\text{BaO} \cdot \text{HfO}_2$ (зависимость 2 на рис. 3.) обладает большей концентрацией бария (доноров) по сравнению с образцом индивидуального BaHfO_3 (зависимость 1) из-за наличия свободного ВаО в его объеме, что обеспечивает ему лучшую эмиссионную способность.

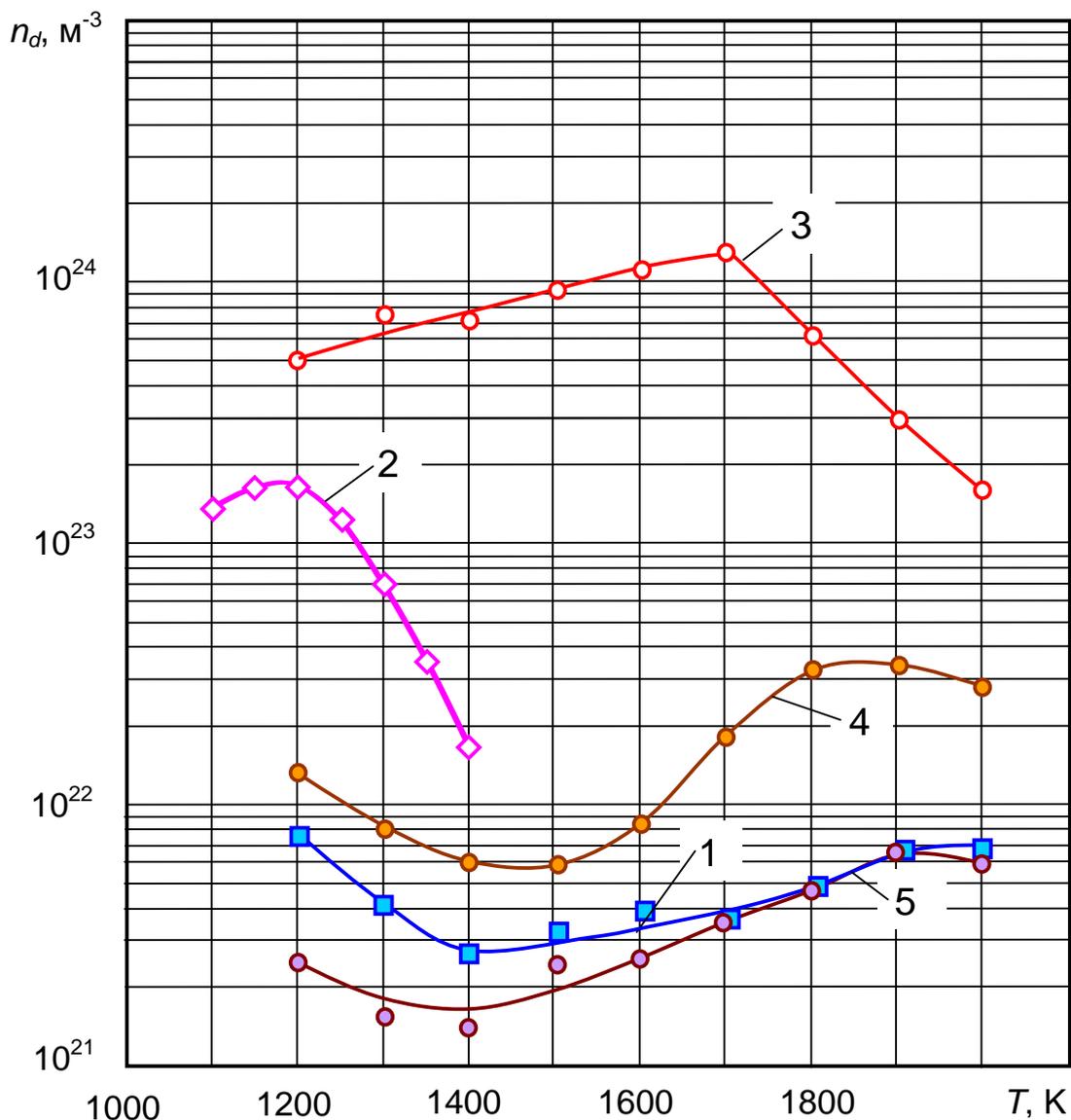


Рис. 3. Расчетные зависимости концентрации донорных уровней от температуры при неизменной энергетической структуре электронных состояний ($\chi = 0,86$ эВ, $E_d = 1,9$ эВ).

1 – $BaHfO_3$; 2 – $2BaO \cdot HfO_2$; 3 – 63 мас.% $BaHfO_3$ – 37 мас.% W ;
 4 – 80 мас.% $BaHfO_3$ – 20 мас.% W ; 5 – 13 мас.% $BaHfO_3$ –
 87 мас.% W .

Наибольшая концентрации бария имеет место в наиболее эмиссионно активном катодном материале на основе $BaHfO_3$, а именно – в образце с 37 мас. % W (зависимость 3). Это связано с тем, что в данном материале реализуются наиболее выгодные условия протекания твердофазных химических реакций восстановления бария. Если в образце $2BaO \cdot HfO_2$ свободный барий появляется в результате термической диссоциации избыточного BaO , то в образцах с мелкодисперсным вольфрамом скорость генерации свободного бария может оказаться выше из-за высокой восстанавливающей способности последнего (барий восстанавливается вольфрамом из оксида бария).

Обратим внимание, что концентрация доноров в $BaHfO_3$ с 20 мас. % W (зависимость 4) также превышает концентрацию доноров в индивидуальном $BaHfO_3$. Однако в гафнате бария с 87 мас. % W (зависимость 5) концентрация доноров оказывается наименьшей, что, скорее всего, обусловлено, наименьшей площадью контакта частиц W с зернами $BaHfO_3$ (образуются конгломераты из W) и пониженной скоростью генерации свободного бария в объеме образца. Кроме того, значительно увеличивается доля эмитирующей поверхности, занятой этими конгломератами из вольфрама.

Численные значения концентраций доноров (см. рис. 3.) вполне согласуются с результатами непосредственных измерений [8], проведенных на традиционных оксидных катодах ($n_d = (1,0 \div 3,0) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$).

Как уже было отмечено, концентрация доноров определяется не только концентрацией бария в объеме эмиттера, но и концентрацией адатомов бария на самой поверхности. При этом концентрация адатомов определяется соотношением скоростей процессов диффузионной доставки их к поверхности и десорбции и в общем случае должна зависеть от температуры катода. В установившихся состояниях поверхности катода, при которых осуществлялись измерения эмиссионных параметров, плотность потока атомов бария, подводимых к поверхности, равна плотности потока испаряющихся атомов:

$$j_{\text{диф}} = j_{\text{исп}} \quad (1)$$

Предполагая, что диффузионный поток, обеспечивающий доставку атомов бария к поверхности, идет вдоль оси x , перпендикулярной поверхности, в однородной среде, для плотности диффузионного потока $j_{\text{диф}}$ можем записать

$$j_{\text{диф}} = D \frac{\partial n}{\partial x} \approx D \frac{n_0 - n_{\text{пов}}}{\Delta x} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{\text{диф}}}{kT}\right) \frac{n_0 - n_{\text{пов}}}{\Delta x}, \quad (2)$$

где $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{\text{диф}}}{kT}\right)$ – коэффициент диффузии; $Q_{\text{диф}}$ – энергия активации диффузии атома; n_0 – концентрация атомов бария в объеме образца; $n_{\text{пов}}$ – концентрация атомов бария в слое, прилегающем к поверхности; Δx – толщина слоя, через который осуществляется диффузия бария к поверхности.

Для плотности потока $j_{\text{исп}}$ атомов бария, испаряющихся с поверхности в вакуум, т.е. отводимых от поверхности, теория позволяет записать следующее выражение

$$j_{\text{исп}} = C \cdot \Delta x \cdot n_{\text{пов}} \exp\left(-\frac{E_{\text{дес}}}{kT}\right), \quad (3)$$

где C – некоторая константа; $E_{\text{дес}}$ – энергия десорбции.

С учетом (2) и (3) из (1) получается соотношение

$$D_0 \exp\left(-\frac{Q_{\text{диф}}}{kT}\right) \frac{n_0 - n_{\text{пов}}}{\Delta x} = C \cdot \Delta x \cdot n_{\text{пов}} \exp\left(-\frac{E_{\text{дес}}}{kT}\right), \quad (4)$$

из которого следует, что равновесная концентрация атомов бария на поверхности равна

$$n_{пов} = n_0 \frac{1}{\frac{C(\Delta x)^2}{D_0} \exp\left(\frac{Q_{диф} - E_{дес}}{kT}\right) + 1}. \quad (5)$$

Если предположить, что в активированном состоянии образцов в приповерхностном слое концентрация атомов много меньше, чем в объеме образцов ($n_{пов} \ll n_0$), то единицей в знаменателе выражения (5) можно пренебречь, и записать упрощенное соотношение

$$n_{пов} = n_0 \frac{D_0}{C(\Delta x)^2} \exp\left(\frac{E_{дес} - Q_{диф}}{kT}\right). \quad (6)$$

Из него следует, что если $E_{дес} > Q_{диф}$, то при увеличении температуры концентрация атомов бария на поверхности будет уменьшаться, при выполнении равенства $E_{дес} = Q_{диф}$ концентрация атомов бария на поверхности не должна зависеть от температуры, а при $E_{дес} < Q_{диф}$ концентрация атомов будет увеличиваться.

Если считать, что концентрация донорных уровней n_d определяется концентрацией бария $n_{пов}$ в приповерхностном слое (в предположении, что $n_0 = \text{const}$ при различных температурах), представляется возможным оценить значения эффективной энергии процесса диффузии – десорбции:

$$E_{эф} = E_{дес} - Q_{диф}. \quad (7)$$

Как следует из (6), угловые коэффициенты зависимостей $\ln(n_{пов}) = f(1/T)$ равны $E_{эф}/k$. Приведенные оценки позволили установить, что $E_{эф}$ изменяется с ростом температуры для изученных систем:

63 мас. % $BaHfO_3$ – 37 мас. % W – от - 0,6 до + 2,2 эВ; $2BaO \cdot HfO_2$ – от - 0,4 до + 2,5 эВ; $BaHfO_3$ – от - 0,9 до + 0,9 эВ.

Полученные в результате обработки значения $E_{эф}$ не противоречат известным экспериментальным данным. Так, например, энергия десорбции $E_{дес}$ (активации десорбции) Ba с поверхности W составляет ~ 3,7 эВ [2], Ba с Ir – 5,7 эВ [9]. Энергия активации диффузии бария в оксиде бария по данным [10] при $T > 1350$ К равна $(0,3 \pm 0,05)$ эВ, а при $T < 1350$ К $Q_{диф} \approx 12$ эВ.

Таким образом, проведенная теоретическая обработка экспериментальных результатов по термоэмиссии катодных материалов на основе гафната бария позволила определить следующие параметры энергетической структуры: глубина зоны проводимости $\chi = 0,86$ эВ, энергия донорного уровня $E_d = 1,9$ эВ, а также позволила рассчитать величины концентраций атомов бария в приповерхностном слое и их зависимости от температуры. Изменение концентрации донорных уровней обусловлено конкуренцией между процессами диффузионной доставки атомов бария на эмитирующую поверхность (в первую очередь, через развитую систему пор) и десорбции их с поверхности.

ВЫВОДЫ

Сопоставление теоретических и экспериментальных данных свидетельствует о том, что композиционные материалы термоэлектронных эмиттеров на основе гафната бария с вольфрамом являются полупроводниковыми материалами донорного типа.

Энергетическая структура электронных состояний для всех исследуемых материалов на основе гафната бария оказывается единой со следующими параметрами: $\chi = 0,86$ эВ; $E_d = 1,9$ эВ при $T > 1100$ К.

Донорные уровни в этих материалах обусловлены главным образом свободным барием, адсорбированным на эмитирующей поверхности.

Равновесная концентрация адсорбированного бария на эмитирующей поверхности (концентрация донорных уровней) исследованных образцов различна, существенным образом зависит от рабочей температуры и содержания вольфрама в образцах, и определяется соотношением скоростей процессов диффузионной доставки бария к поверхности и десорбции его с поверхности.

Вольфрам, обладая высокой восстанавливающей способностью бария из оксидов, обеспечивает наиболее высокую скорость его генерации в тех случаях, когда имеет место максимальная площадь контакта между зернами вольфрама и $BaHfO_3$, что наблюдается в образцах состава 63 мас. % $BaHfO_3$ – 37 мас. % W .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Киселев А.Б. Металлооксидные катоды электронных приборов. – М.: Изд-во МФТИ, 2001. – 240 с.
2. Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. – М.: Наука, 1968. – 479 с.
3. Высокоэффективный горячепрессованный эмиттер на основе гафната бария с вольфрамом и перспективы его использования в полом катоде / А.А. Таран, Е.К. Островский, Н.В. Белан, А.И. Оранский // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2004. – № 8 (16). – С. 202 – 206.
4. Белл Р.Л. Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. : Пер. с англ. – М.: Энергия, 1978. – 192 с.
5. Кислицын А.П., Островский Е.К., Таран А.А. Температурная зависимость химического потенциала катодных материалов (на примере ВаО) // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2003. – Вып. 2. – С. 56 – 59.
6. Кислицын А.П., Таран А.А., Островский Е.К.. Перераспределение электронов по энергетическим состояниям и работа выхода электрона полупроводниковых катодов донорного типа // *Вісті академії інженерних наук України. Машинобудування та прогресивні технології*. – 2005. - № 3 (26). – С. 144 – 149.
7. Бондаренко Б.В., Ермаков С.В., Царев Б.М. Термоэлектронные свойства гафнатов и ренатов бария // *Радиотехника и электроника*. – 1961. – Т. 6, №10. – С. 1773 – 1775.

8. Металлы и сплавы для электровакуумных приборов / А.С. Гладков, В.М. Амосов, И.В. Конечкий, А.М. Левин. – М.: Энергия, 1969. – 600 с.

9. Тонтегоде А.Я., Рутьков Е.В. Интеркалирование атомами двумерной графитовой пленки на металлах // Успехи физ. наук. – 1993. – Т. 163, №11. – С. 57 – 74.

10. Redington R.W. Diffusion of Barium in Barium Oxide // Phys. Rev. – 1952. – V. 87, №6 . – P. 1066 – 1073.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

**Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт»**

ISSN 1818-8052

***ВОПРОСЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА
КОНСТРУКЦИЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ
СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК
«НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАШИНОСТРОЕНИИ»***

4(55) октябрь-декабрь 2008

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Издается с января 1984 г.

Выходит 4 раза в год

Харьков «ХАИ» 2008