



Получено: 15.09.2022 г. | Принято: 24.09.2022 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.6.354.359>

Научная статья

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫХ КАТОДОВ

В.И.Капустин¹, д.ф.-м.н., проф. / kapustin@mirea.ru

И.П.Ли¹, к.т.н., директор ТС "Базовые технологии ЭВП"

Н.Е.Кожевникова¹, нач. лаборатории ТС "Базовые технологии ЭВП", ORCID: 0000-0002-8022-1238

Аннотация. 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 микропримесей, термоэлектронная эмиссия

Для цитирования: В.И. Капустин, И.П. Ли, Н.Е. Кожевникова. Синергетические эффекты влияния микропримесей на электронную структуру оксидно-никелевых катодов. НАНОИНДУСТРИЯ. 2022. Т. 15, № 6. С. 354–359. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.6.354.359>

Received: 15.09.2022 | Accepted: 24.09.2022 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.6.354.359>

Original paper

TRACE IMPURITIES HAVE SYNERGISTIC EFFECTS ON ELECTRONIC STRUCTURE OF OXIDE-NICKEL CATHODES

V.I.Kapustin¹, Doct. of Sci. (Physics and Mathematics), Prof., Chief specialist of TC "Basic EVD technologies" / kapustin@mirea.ru

I.P.Li¹, Cand. of Sci. (Tech), Director of TC "Basic EVD technologies"

N.E.Kozhevnikova¹, Head of Laboratory, TC "Basic EVD technologies", ORCID: 0000-0002-8022-1238

Abstract. 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 and 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.

Keywords: metal-porous cathodes, cathode material, influence of micro-impurities, thermionic emission

For citation: V.I. Kapustin, I.P. Li, N.E. Kozhevnikova. Trace impurities have synergistic effects on electronic structure of oxide-nickel cathodes. NANOINDUSTRY. 2022. V. 15, no. 6. PP. 354–359. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.6.354.359>

¹ МИРЭА, Российский технологический университет, Москва, Россия / JSC "Pluton", MIREA Russian Technology University, Moscow, Russia



ВВЕДЕНИЕ

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, 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 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 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.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

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 двух 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

INTRODUCTION

BaO crystallites, which are formed in the material during fabrication and thermal activation of the cathode, are the main emission-active component of most microwave device cathode materials. Emission properties of pure BaO crystallites are determined by oxygen vacancies forming acceptor-like surface states on the oxide surface which lead to curvature of energy zones at the oxide surface upwards [1]. In doing so, the vacancy concentration in BaO crystallites after cathode fabrication is in the range of $2-6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ in different types of cathodes and reaches $3-5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ after cathode activation [2-3]. In [4] synergistic effect of calcium and strontium impurities on electronic structure of barium oxide crystallites was established for the first time. The aim of this work is to study experimentally the joint effect of nickel impurities and other types of micro-impurities in the barium oxide crystallites on the electronic structure of barium oxide.

RESEARCH METHODS AND RESULTS

To study the microdoping effect on the barium oxide crystallites electronic structure, especially on the volumetric and surface concentration of oxygen vacancies in barium oxide crystallites, as well as to study a possible synergic effect of double doping, the experimental material samples were prepared in the form of pellets dia. 7 mm and of 1 mm thick, obtained by sintering and subsequent pressing of barium carbonate powder mixture and powdered additional components in amount of 10% (w/w) - yttrium oxide, rhenium, palladium and strontium carbonate. The powders were sintered in vacuum at 1200 °C for 2 hours on a nickel plate. Since nickel exhibits considerable volatility at this temperature, sintering results to formation of barium oxide crystallites containing oxygen vacancies, barium oxide crystallites containing oxygen vacancies and alloyed with atoms of an additional component (yttrium, rhenium, palladium, strontium), and barium oxide crystallites containing oxygen vacancies and alloyed with atoms of an additional component and atoms of nickel.

Electronic states of elements in the material samples were examined inspected by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), spectra interpretation was performed by dividing peaks in the ESCA spectra into Gaussian peaks taking into account influence of surrounding atom by other elements on shifts of atomic peaks which depend on electronegativity value of the mentioned elements. As an example, Fig.1 illustrates the structure of $3d_{5/2}$ -electron level of barium in a 90%

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 табл.1.

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

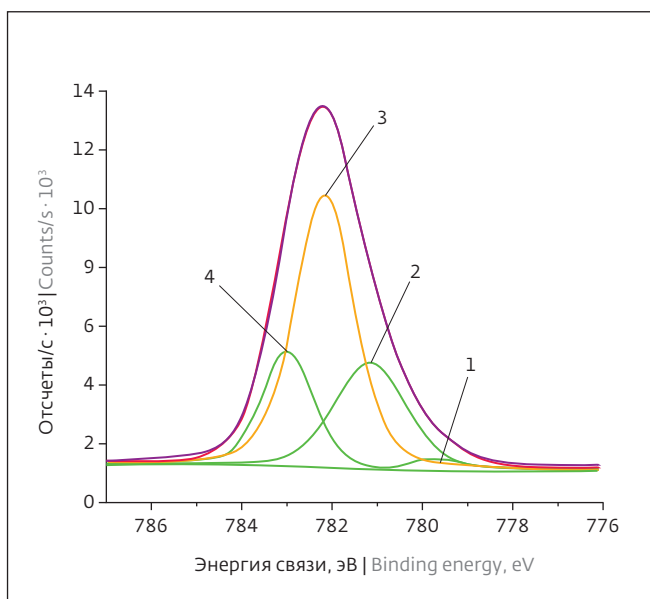


Рис.1. Структура $3d_{5/2}$ -электронного уровня бария в образце материала $BaCO_3$ +10% Y_2O_3

Fig.1. Structure of the $3d_{5/2}$ -electron level of barium in a material sample of $BaCO_3$ +10% Y_2O_3

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

Table 1. Interpretation of $3d_{5/2}$ -electron spectra of barium in the material samples

№ пика Peak number	Энергия пика, eV Peak energy	Интенсивность пика, counts/s Peak intensity	Ширина пика, eV Peak width	Барий в фазе Barium phase
1	90% $BaCO_3$ +10% Y_2O_3			
1,1	779,70	404,39	1,40	$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$
1,2	781,15	3670,98	1,83	$Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_yY_z$
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% $BaCO_3$ +10% Re			
2,1	780,32	1845,19	1,80	$Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_yRe_z$
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% $BaCO_3$ +10% Pd			
3,1	780,64	2219,60	1,80	$Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_yPd_z$
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% $BaCO_3$ +10% $SrCO_3$			
4,1	780,55	1426,20	1,99	$Ba_{(1-y-z)}O_{(1-x)}Ni_ySr_z$
4,2	782,14	7593,82	1,85	$BaO_{(1-x)}$
4,3	783,07	1129,03	1,04	$Ba_{(1-y)}O_{(1-x)}Sr_y$



которых соответственно $\Delta E_{об}$ и $\Delta E_{пов}$ определяются выражениями:

$$\Delta E_{об} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{об}}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (1)$$

$$\Delta E_{пов} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{пов}}{2\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (2)$$

где e^* – эффективный заряд кислородной вакансии; m^* – эффективная масса электронов кислородных вакансий; \hbar – постоянная Планка; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; $\epsilon = 3.6$ – 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 позволяют определить величину и направление искривления энергетических зон V в кристаллитах оксида бария у поверхности.

В табл.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 табл.2 учитывали результаты табл.1, а также принимали во внимание значение интенсивностей пиков характеристических потерь.

При изучении положения верхнего края валентной зоны в оксидных фазах методом ЭСХА не имеется возможности раздельно 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

$BaCO_3+10\% Y_2O_3$ material sample. Interpretation of electronic states of barium in material samples is given in table 1.

The concentration of oxygen vacancies in the material samples was studied by characteristic electron energy loss spectroscopy (SELE) at a primary electron energy of 1005 eV with a detection step of 0.05 eV. The spectra were digitally differentiated to increase sensitivity of the method.

Since non-stoichiometric barium oxide containing oxygen vacancies is a donor-type semiconductor and other oxide phases in the material are dielectrics, the characteristic electron losses in the cathode material are due to excitation of volume and surface plasmons in barium oxide, which energies are, respectively, $\Delta E_{об}$ and $\Delta E_{пов}$, determined by the expressions:

$$\Delta E_{об} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{об}}{\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (1)$$

$$\Delta E_{пов} = \sqrt{\frac{e^* \hbar^2 N_{пов}}{2\epsilon \epsilon_0 m^*}}, \quad (2)$$

where e^* is effective charge of oxygen vacancy, m^* is effective electron mass of oxygen vacancies, \hbar is Planck constant, ϵ_0 is dielectric constant, $\epsilon = 3.6$ is high frequency permittivity of barium oxide, $N_{об}$ is bulk concentration of oxygen vacancies, $N_{пов}$ is surface concentration of oxygen vacancies [3]. Hence, the total loss ΔE for plasmonic vibration excitation can be represented as:

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

where n_1 and n_2 are integers.

The position of the N_{VS} valence band edge in relation to the Fermi level E_F was determined by ECCA, taking into account that the density of $N_V(E)$ electron states near the valence band edge is described by the approximate relation:

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

In this case the dependence of the square of the ECCA signal intensity on the bonding energy will be a straight line, which extrapolation to the energy axis and specifically allows to determine the E_{VS} parameter relative to the Fermi level. The value of the E_{VS} parameter in its turn makes it possible to determine magnitude and direction of curvature of energy bands V in barium oxide crystallites at the surface.



Таблица 2. Параметры характеристических потерь и объемной, и поверхностной концентрации кислородных вакансий в материалах

Table 2. Characteristic loss parameters and volume and surface concentrations of oxygen vacancies in materials

№ фазы Phase number	Фаза Phase	Параметр Parameter				
		E_s , eV	E_D , eV	N_s , m^{-3}	N_D , m^{-3}	N_s/N_D
1	90% BaCO ₃ +10% Y ₂ O ₃					
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% BaCO ₃ +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% BaCO ₃ +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 _y Pd _z	7,36	10,62	$4,23 \cdot 10^{25}$	$4,41 \cdot 10^{25}$	0,96
4	90% BaCO ₃ +10% SrCO ₃					
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 _y Sr _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

величину суммарного искривления энергетических зон, то есть величину работы выхода материала. В табл.3 приведены значения положения верха валентной зоны относительно уровня Ферми и величину суммарного искривления энергетических зон V в кристаллитах оксида бария для исследованных материалов.

ВЫВОДЫ

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

In table 2 the summary data on the specified parameters of the electronic structure phases, which have been formed in the samples of studied material as a result of their annealing in vacuum are presented. At interpretation of phases in Table 2 results of Table 1 have been taken into account, as well as the values of peak intensities of the characteristic losses.

When studying the upper edge position of the valence band in oxide phases by ECCA, it is not possible to separately determine the valence band edge position for each oxide phase separately in the case where there are several oxide phases. At the same time the total position of the valence band edge determines the value of total curvature of energy bands, i.e. the value of material work



Таблица 3. Параметры искривления энергетических зон у поверхности кристаллитов оксида бария
Table 3. Energy bands curvature parameters at the barium oxide crystallites surface

Параметр Parameter	Образец материала Material sample					
	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 _{V5} , 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

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.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Капустин В.И. Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
2. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. и др. // ЖТФ. 2017. Т. 87, вып. 1. С. 105–115.
3. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. и др. // ЖТФ. 2019. Т. 89, вып. 5. С. 771–780.
4. 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.
5. 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.

function. Table 3 shows the valence zone top position relative to the Fermi level and the value of the total curvature of energy zones V in barium oxide crystallites for the studied materials.

CONCLUSIONS

Thus, the results of the study allow us to draw the following conclusions:

- the introduction of the doping impurity and nickel in the form of nickel vapor into the cathode material as a result of sample annealing on the nickel substrate, besides BaO_(1-x) phase, leads to the formation of Ba_(1-y)O_(1-x)Ni_y phase which are crystallites of barium oxide containing oxygen vacancies and dissolved impurity nickel atoms, and also Ba_(1-y-z)O_(1-x)Ni_yMe_z phases where Me is an impurity atom;
- it is the latter phase that is characterised by reduced surface concentration of oxygen vacancies relative to the value of bulk concentration of vacancies in the phase volume;
- the co-doping of barium oxide crystallites with nickel and such impurity elements as yttrium, rhenium, palladium, strontium leads to decrease of energy zones curvature of barium oxide at its surface, i.e. to decrease of work function value of barium oxide. This shows the synergic effect of the common doping of barium oxide crystallites with two types of impurity atoms.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.