

УДК 621.3.032.213

С.И. Планковский

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗОННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КАТОДАХ ДОНОРНОГО ТИПА

В рамках квантово-механической зонной электронной структуры полупроводников рассмотрена возможность определения параметров энергетической диаграммы полупроводникового катода донорного типа. Показано, что введение в математическое моделирование экспериментальной зависимости плотности тока насыщения электронной эмиссии от температуры катода $j_s(T)$ позволяет определить такие параметры как: внешнюю часть работы выхода электрона χ , концентрацию электронов на донорном уровне N_d и энергию залегания донорного уровня в запрещенной зоне полупроводника E_d . Для оценки значения эффективной массы электрона в зоне проводимости по предложенной методике проведена обработка температурной зависимости плотности тока эмиссии катода на основе BaO .

Ключевые слова: катод, скандат бария, плотность тока, термоэмиссия, работа выхода электрона, полупроводник, зонная теория, донорный уровень.

Введение

Одной из важнейших задач термоэмиссионной электроники является разработка и исследование катодных материалов для разборных электрофизических установок, в которых катод находится в контакте с атмосферным воздухом, как в горячем состоянии, так и после выключения установок. В ряде последних публикаций показано, что для этих случаев перспективным является применение катодов импрегнированных высокотемпературными эмиссионными составами на основе бария [1 – 4]. Как правило, эти материалы являются полупроводниками донорного типа.

Для описания механизма эмиссии таких материалов может быть использована зонная теория. Ее применение при наличии экспериментальных сведений об энергетической структуре материала позволяет получить температурные зависимости плотности тока эмиссии и работы выхода [5].

Однако при разработке новых эмиссионных материалов необходимые для моделирования данные (количество донорных уровней, глубина их залегания, концентрация электронов на них) отсутствуют. Их получение по традиционным методикам требует проведения сложных дорогостоящих экспериментов. Поэтому разработка методик определения параметров энергетической структуры термоэмиссионных материалов остается актуальной и практически важной для дальнейшего совершенствования электрофизического оборудования задач.

В последние годы поддерживается тенденция к разработке и исследованию высокотемпературных термоэлектронных катодов на основе соединений оксида бария (BaO) и оксида переходного металла (HfO_2), образующих тугоплавкое соединение ($BaHfO_3$). Температура плавления такого соединения $T_{пл} = 2890$ К. $BaHfO_3$ с добавками мелкодисперсного вольфрама относится к классу эффективных полупроводниковых катодов донорного типа в области рабочих температур 1000...2000 К [6, 7].

К материалам катодов с повышенной эмиссионной способностью при высоких температурах до 1600 К относится и соединение BaO с оксидом скандия (Sc_2O_3), образующее фазу $Ba_3Sc_4O_9$. В смеси с порошком вольфрама (W) или молибдена (Mo) импрегнированные или прессованные катоды такого состава также относятся к полупроводникам донорного типа с низкой эффективной работой выхода электрона $\phi_T = 1,9...2,3$ эВ в диапазоне температур 1100...1600 К [8].

Для таких материалов данные о параметрах энергетической структуры неизвестны, однако доступными являются экспериментальные зависимости плотности тока эмиссии и работы выхода от температуры. Поэтому возникает задача об использовании этих данных для оценки указанных параметров эмиссионных полупроводниковых материалов.

Целью работы является разработка методики определения параметров зонной энергетической структуры полупроводниковых катодов донорного типа на основе обработки экспериментальных данных о температурной зависимости плотности тока эмиссии.

Результаты исследований и их обсуждение

Поверхность реальных импрегнированных оксидных катодов всегда неоднородна. Поверхность реальных эмиттеров электронов практически всегда неоднородна, так что ϕ есть функция координат на поверхности катода.

Для качественного рассмотрения неоднородного катода будем рассматривать модель резкой схемы «пятен» с разной работой выхода электрона (рис. 1). Вне поверхности катода существует контактное поле «пятен», простирающееся над поверхностью на расстояние порядка геометрического размера пятна. Поле пятен ускоряет электроны пятен с ϕ_{\max} и замедляет с пятен ϕ_{\min} .

Можно выделить поля с разной работой выхода электрона ϕ_i , что эквивалентно донорным уровням с разной глубиной их залегания E_{di} и разной концентрацией донорных центров N_{di} на каждом уровне.

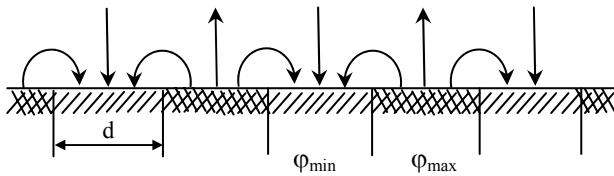


Рис. 1. Линии электростатического поля контактной разности потенциалов ϕ на поверхности катода

Для математического моделирования термоэлектронной эмиссии такого неоднородного катода введём для полупроводника с несколькими донорными уровнями понятие эквивалентного одноуровневого полупроводника с параметрами $N_{d\bar{}}$, $E_{d\bar{}}$ и χ . Зона энергетическая диаграмма такого одноуровневого донорного полупроводника представлена на рис. 2.

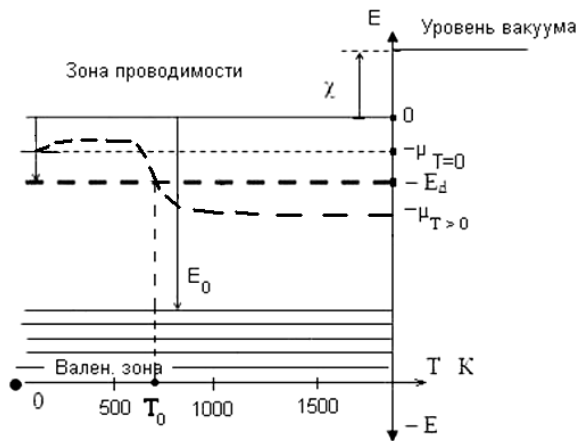


Рис. 2. Зона энергетическая диаграмма однодонорного модельного катода: E – энергия уровней; χ – внешняя часть работы выхода; E_d – глубина залегания донорного уровня в запрещенной зоне; E_0 – ширина запрещенной зоны; $E = 0$ – нижний уровень зоны проводимости (начало отсчёта энергии); $\mu_{T=0}$ – химический потенциал при $T = 0$; $\mu_{T > 0}$ – химический потенциал при $T > 0$

В основу поиска распределения электронов по разрешенным энергетическим состояниям, определяющего величину химического потенциала, положено уравнение баланса электронов:

$$n_c = n_{dc} + n_{vc}, \quad (1)$$

где n_c – концентрация электронов в зоне проводимости (с-зона); n_{dc} – концентрация электронов, перешедших с донорного уровня в с-зону; n_{vc} – концентрация электронов, перешедших из валентной зоны в с-зону.

Концентрацию электронов в зоне проводимости (n_c) выразим через концентрацию разрешенных энергетических состояний в зоне проводимости (z_c) и вероятность заполнения этих состояний (f_c), описываемую функцией Ферми. С учетом того, что нулевым уровнем энергий электронов выбрана энергия дна зоны проводимости, получим

$$n_c = z_c \cdot 1 / (\exp(-\mu / (kT)) + 1), \quad (2)$$

где $z_c = 2(2\pi \cdot m_e^* kT)^{3/2} / h^3$; m_e^* – эффективная масса электрона в с-зоне; h – постоянная Планка.

С учетом того, что в диапазоне температур, интересном с точки зрения практики, $z_c \gg (n_{dc} + n_{vc})$ для химического потенциала получим:

$$\mu = -kT \ln(z_c / (n_{dc} + n_{vc})),$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Для полупроводников с широкой запрещенной зоной, в большей части диапазона рабочих температур в зону проводимости переходят электроны, ушедшие с донорных уровней. Переход электронов из валентной зоны становится определяющим только в области очень высоких температур при практически полном обеднении донорных уровней. С учетом этого можно принять, что ($n_{dc} \gg n_{vc}$), что приводит для химического потенциала к выражению

$$\mu = kT \ln\left(\frac{n_{dc}}{z_c}\right) = kT \left[\ln\left(\frac{n_d}{z_c}\right) + \ln\left(\frac{n_{dc}}{n_d}\right) \right], \quad (3)$$

где n_d – полная концентрация возможных состояний электронов на донорном уровне.

Для случая модельного материала с одним донорным уровнем возможно два предельных случая: $n_{dc}/n_d \approx 1$ и $n_{dc}/n_d \ll 1$. Для случая $n_{dc}/n_d \ll 1$, который соответствует зоне низких температур, степень обеднения донорного уровня мала и заселенность энергетических состояний донорного уровня мало отличается от единицы.

$$\mu = \frac{|E_d|}{2} + \frac{1}{2} kT \cdot \ln\left(2(2\pi m_e^* kT)^{3/2} / (n_d h^3)\right). \quad (4)$$

Из (3) для этого случая получим выражение для величины химического потенциала (4). Подставляя значение $e\phi = \chi - \mu$ в уравнение Ричардсона-Дешмана, получим для тока эмиссии

$$j = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\chi + |E_d|/2}{kT}\right) \cdot \left[n_d h^3 / \left(2(2\pi m_e^* kT)^{3/2}\right) \right]^{1/2}$$

$$\text{или } j = A^* T^{5/4} \exp(-(\chi + |E_d|/2)/(kT)). \quad (5)$$

Отсюда следует, что экспериментальные данные $j = f(T)$, представляемые в виде зависимости

$$\ln(j/T^{5/4}) = f_1(1/T)$$

в температурном режиме эмиттера, соответствующем слабому обеднению донорного уровня (приближение низких температур), ложатся на прямую с угловым коэффициентом $-(\chi + |E_d|/2)/k$ и пересекающую ось ординат в точке со значением $\ln(A^*)$. Это позволяет определить концентрацию донорных центров в этой области температур:

$$n_d = \frac{\exp(2 \cdot \ln(A^*))}{A_0^2 \cdot \left(h^3 / 2(2\pi m_e^* k)^{3/2} \right)}. \quad (6)$$

В случае $n_{dc}/n_d \approx 1$, который соответствует ситуации, когда практически все электроны с донорного уровня перешли в зону проводимости, выражение (3) принимает вид

$$\mu = kT \cdot \ln \left(n_d h^3 / \left(2(2\pi m_e^* k)^{3/2} \right) \right). \quad (7)$$

Подстановка данного выражения в уравнение Ричардсона-Дешмана дает

$$j = A_0 \cdot \left(h^3 n_d / \left(2(2\pi m_e^* k)^{3/2} \right) \right) \cdot T^{1/2} \exp(-\chi/(kT)). \quad (8)$$

Таким образом, представление экспериментальной информации в виде зависимости

$$\ln(j/T^{1/2}) = f_2(1/T)$$

должно дать линейную зависимость с угловым коэффициентом $-\chi/k$ и пересекает ось ординат в точке $\ln(A^{**})$. Концентрация донорных центров для области высоких температур может быть определена как

$$n_d = \exp(\ln(A^{**})) / \left(A_0 \cdot h^3 / 2(2\pi m_e^* k)^{3/2} \right). \quad (9)$$

В выражениях (6), (9) остается неопределенным значение эффективной массы электрона m_e^* , которое для полупроводников может существенно отличаться от массы электрона в вакууме. Для проведения оценочных расчетов для исследуемых импрегнированных сложными оксидами бария материалов будем исходить из следующих соображений. Известно (см., например, [8]), что эмиссия импрегнированных *Ba* катодов на основе *W*, *Re*, *Os* определяется наличием на их поверхности комплекса *Ba-O*, который присутствует для всех катодов в одинаковой форме. При рабочей температуре атомы *Ba* связаны с атомами *O*, причем располагаются над последними. Во время работы катода при наличии или отсутствии ионной бомбардировки отношение *Ba/O*

практически равно единице. Поэтому можно предположить, что в модельном материале с единственным донорным уровнем, описывающим исследуемые в настоящей работе импрегнированные катоды, эффективная масса электрона на поверхности эмиттера будет близка к эффективной массе электрона оксида бария.

В работе [5] показано, что для катода на основе *BaO* в диапазоне температур 1200...1450 К происходит практически полное опустошение трех первых донорных уровней, а влиянием перехода электронов из валентной зоны все еще можно пренебречь. Тогда для данного диапазона температур можно обоснованно предположить, что глубина залегания и концентрация электронов для однодонорной модели будут соответствовать параметрам четвертого донорного уровня для *BaO*: $E_d = 1,9$ эВ, $n_d = 10^{19} \text{ м}^{-3}$ [9, 10].

Обработка температурной зависимости плотности тока эмиссии для катода на основе *BaO* (по данным [11]) по зависимости (8) с подстановкой в нее значения концентрации $n_d = 10^{19} \text{ м}^{-3}$ дает для эффективной массы электрона величину $m_e^* \approx 0,8m_e$, где $m_e = 9,01 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ – масса покоя электрона.

По описанной методике была проведена обработка экспериментальных данных для ряда эмиссионных материалов. Результаты обработки материала на основе *Ba3Sc4O9+W* приведены на рис. 3. Данные обработки для материала *BaHfO3+W* приведены на рис. 4 [3]. Там же приведены данные обработки экспериментальных зависимостей плотности тока эмиссии [11] для чистого *BaHfO3* и катода на основе *2BaO-HfO2*.

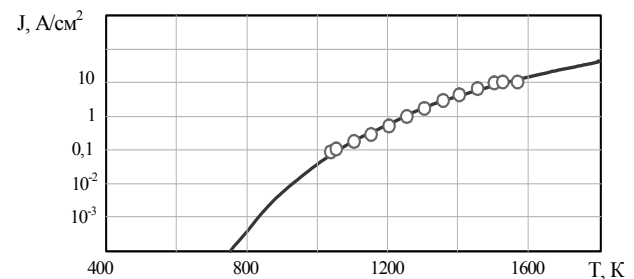


Рис. 3. Теоретическая и экспериментальная (о о о) зависимости плотности тока эмиссии от температуры для катода *Ba3Sc4O9+W*

Результаты обработки температурной зависимости плотности тока для катода на основе *BaHfO3+W* подтвердили обоснованность предположений, принятых для оценки эффективной массы. В диапазоне температур 1200...1500 К обработка по однодонорной модели дала значение глубины залегания уровня в 1,86 эВ. Присутствие гафния в поверхностном слое оказывает влияние на внешнюю часть работы выхода и на концентрацию электронов на донорном уровне (10^{23} против 10^{19} м^{-3} у *BaO*).

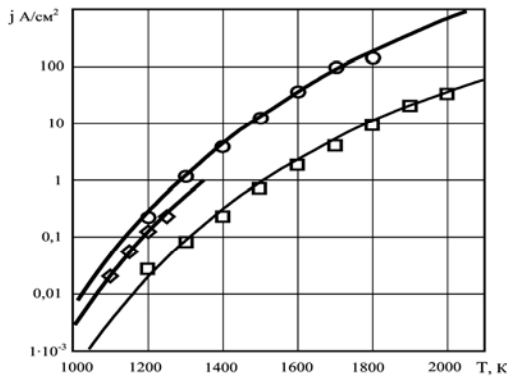


Рис. 4. Теоретическіе і експериментальніе зависимости плотности тока эмиссии от температуры:

○ – $BaHfO_3+W$; □ – $BaHfO_3$; ◇ – $2BaO \cdot HfO_2$

Робота виконана при підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України в рамках проекту Ф 25.4/112.

Выводы

1. Розроблена методика определения параметров зонной энергетической структуры полупроводниковых катодов донорного типа по результатам применения математической модели однодонорного материала и обработки экспериментальных данных о температурной зависимости плотности тока эмиссии.

2. На основе анализа механизма работы катодов импрегнированных сложными оксидами бария предложено оценивать величину эффективной массы электрона в зоне проводимости для таких материалов по результатам обработки по предлагаемой методике температурных зависимостей плотности тока эмиссии катодов на основе BaO .

3. Рассмотрено применение предложенной методики для ряда катодов импрегнированных составами типа $Ba_xMe_yMe_zO_v$.

Список литературы

1. Taran A. Modern state of cathode development and emission properties investigations in Ukraine / A. Taran, D. Voronovich, S. Plankovsky // Proc. Ninth IEEE Int. Vacuum Electronics conf., Monterey, California, USA, 2008. – P. 38-39.
2. Plankovsky S. High-current-density cathodes based on barium hafnate with tungsten / S. Plankovsky, A. Taran, E. Ost-

rovsky, S. Ordanjan // IEEE International vacuum electronic conference IVES – 2007, Kitakyushu, Japan. – P. 249-250.

3. Кислицын А.П. Энергетическая структура электронов в высокотемпературных катодных материалах на основе гафната бария / А.П. Кислицын, А.А. Таран, С.И. Планковский // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр. Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е. Жуковского «ХАИ». – Х., 2008. – Вып. 3 (54). – С. 171-179.

4. Разработка научных основ создания сильноточных плазменных генераторов с выбросом плазмы в атмосферу: отчет о НИР (заключительный) / Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»; рук. Планковский С.И.; исполн. Островский Е.К., Таран А.А., Лоян А.В. и др. – Х., 2007. – 54 с. – №ДР 0107U010323. – Обл. №020U008182.

5. Кислицын А.П. Перераспределение электронов по энергетическим состояниям и работа выхода электрона полупроводниковых катодов донорного типа / А.П. Кислицын, А.А. Таран, Е.К. Островский // Віснi академії інженерних наук України. Машинобудування та прогресивні технології. – 2005. – № 3 (26). – С. 144-149.

6. Таран А.А. Получение, излучательные характеристики и особенности импульсной термоэмиссии катодов на основе гафната бария с вольфрамом / А.А. Таран, Е.К. Островский, П.А. Комозинский, А.П. Кислицын // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – Вып. 6 (14). – С. 5-11.

7. Планковский С.И. Импрегнированный катод на основе скандата бария / С.И. Планковский, Е.К. Островский, Е.В. Цегельник // Авиационно-космическая техника и технология. – 2008. – №2 (49). – С. 78-85.

8. Маркин С.Н. Поверхностные процессы в современных термоэмиссионных катодах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. н.: 05.27.01 / Маркин Сергей Николаевич; Московский государственный институт стали и сплавов. – М., 2006. – 21 с.

9. Юдинская И.В. Синтез и исследование термической устойчивости и эмиссионной способности скандатов бария / И.В. Юдинская, М.В. Пахомова, Л.Н. Лыкова // Неорганические материалы. – Т. 11. – 1975. – № 10. – С. 1805-1808.

10. Кучеренко Е.Т. Прямоканальные катоды на основе сложных соединений бария / Е.Т. Кучеренко, З.П. Королева, С.Н. Персиянова и др. // Электронная техника. Сер.3: Газоразрядные приборы. – 1970. – № 4 (20). – С. 86-90.

11. Бондаренко Б.В. Термоэлектронные свойства гафнатов и ренатов бария / Б.В. Бондаренко, С.В. Ермаков, Б.М. Царев // Радиотехника и электроника. – 1961. – Т.6, №10. – С. 1773-1775.

Поступила в редколлегию 20.11.2008

Рецензент: д-р техн. наук, проф. С.С. Добротворский, Национальный технический университет «ХПИ, Харьков.

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ЗОННОЇ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ ЕЛЕКТРОНІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КАТОДАХ ДОНОРНОГО ТИПУ

С.І. Планковський

В рамках квантово-механічної зонної електронної структури напівпровідників розглянуто можливість визначення параметрів енергетичної діаграми напівпровідникового катоду донорного типу. Показано, що введення в математичне моделювання експериментальної залежності щільності струму насичення електронної емісії від температури $j_s(T)$ для таких катодів дозволяє визначити такі параметри як: зовнішню частину роботи виходу електронів, концентрацію електронів на донорному рівні N_d і енергію залягання донорного рівня в забороненій зоні напівпровідника E_d . Для оцінки ефективної маси електрона в с-зоні за запропонованою методикою проведено обробку температурної залежності щільності струму емісії катоду на основі BaO .

Ключові слова: катод, скандат барію, щільність струму, термоемісія, робота виходу електрона, напівпровідник, зонна теорія, донорний рівень

**THE DEFINITION OF ZONAL ENERGY PARAMETERS OF ELECTRON STRUCTURE
IN DONOR-TYPE SEMICONDUCTOR CATHODE**

S.I. Plankovskyy

Within the framework of quantum mechanical area electronic structure of semiconductors the possibility of determination of power diagram parameters of donor-type semiconductor cathode is considered. It is shown that the introduction of experimental cathode temperature dependence of saturation current density of electronic emission $j_s(T)$ in the mathematical simulation allows to define such parameters as: external work function of electron χ , electrons concentration at donor-type level N_d and energy of donor-type level bedding in the restricted area of semiconductor E_d . For the estimation of electron effective mass value in the conductivity area based on the offered method, data handling of temperature dependence of emission current density of cathode foundation on BaO was carry out.

Keywords: cathode, barium skandat, current density, thermal emission, external work function of electron, semiconductor, zonal theory, donor-type level.