

Теория эмиссионных свойств Pd-Va катодов

**В.И. Капустин, И.П. Ли, С.О. Москаленко, А.В. Шуманов*
Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11

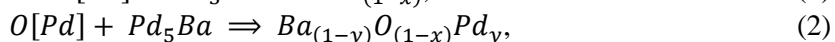
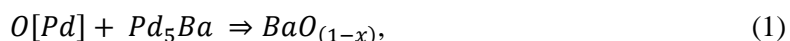
**Москва, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78*
E-mail: ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

На основе модели Дайона проведен расчет зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии ВаО от температуры и концентрации кислородных вакансий. Показано, что эмиссионные свойства Pd-Va катода зависят от эмиссионных свойств кристаллитов ВаО и от относительной площади поверхности катода, занятой кристаллитами. Построены теоретические номограммы, связывающие величину работы выхода и коэффициента вторичной электронной эмиссии Pd-Va катода, при этом параметрами номограмм являются температура, концентрация кислородных вакансий в кристаллитах ВаО и относительная площадь поверхности катода, занятая кристаллитами.

The theory of the Pd-Ba cathode emission properties. V.I.Kapustin, I.P.Li, S.O.Moskalenko, A.V.Shumanov. Based on the Dion model, the dependence of the secondary electron emission coefficient BaO on temperature and the concentration of oxygen vacancies is calculated. It is shown that the emission properties of the Pd-Ba cathode depend on the emission properties of BaO crystallites and on the relative surface area of the cathode occupied by crystallites. Theoretical nomograms were constructed that relate the magnitude of the work function and the secondary electron emission coefficient of the Pd-Ba cathode, while the parameters of the nomograms are the temperature, the concentration of oxygen vacancies in BaO crystallites, and the relative surface area of the cathode occupied by crystallites.

Палладий-бариевые катоды нашли широкое применение в магнетронных усилителях и генераторах СВЧ диапазона длин волн [1]. Рабочая температура катода составляет 300-700 °С. Pd-Va катоды получают прессованием композиции из порошка Pd и порошка интерметаллида Pd₅Va с содержанием интерметаллида 1,5-5,0 %. Интерметаллид Pd₅Va получают электродуговой переплавкой Ва и Pd в среде аргона с избытком Pd в количестве 5-8 % по отношению к стехиометрии соединения. Избыточный Pd после переплавки характеризуется повышенным содержанием кислорода по сравнению с исходным Pd. Величина измеряемого максимального коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) σ_m материала катода составляет 2,45-2,85, а величина измеряемой работы выхода ϕ – 2,30-2,70 eV [1]. Целью данной работы является разработка теории Pd-Va катодных материалов, описывающей соотношение между значениями параметров σ_m и ϕ материалов в зависимости от температуры и степени активирования катодов.

В литературе распространенными являются представления о «пленочном» механизме работы Pd-Va катода [2-3], согласно которым на поверхности катода формируется монослойная пленка Ва, которая снижает потенциальный барьер на поверхности материала, снижая величину ϕ и увеличивая величину σ_m . Однако в работе [4] было экспериментально показано, что при активировании Pd-Va катода на его поверхности формируются два типа нанокристаллитов ВаО, определяющих эмиссионные свойства такого материала, первый из которых – нанокристаллиты $VaO_{(1-x)}$, второй – нанокристаллиты $Va_{(1-y)}O_{(1-x)}Pd_y$, по реакциям



где O[Pd] – кислород, растворенный в кристаллитах палладия после его переплавки, x – отклонение от стехиометрии кристаллитов ВаО за счет формирования в них кислородных вакансий, y – отклонение от стехиометрии ВаО за счет растворенных в них микропримесей Pd. При этом в кристаллитах первого и второго типа кислородные вакансии определяют их эмиссионные свойства, а в кристаллитах второго типа микропримеси Pd дополнительно

упорядочивают пространственное распределение кислородных вакансий. По данным работы [3], объемная N_D и поверхностная N_S концентрации кислородных вакансий в кристаллитах первого и второго типа практически совпадают, и лежит в интервале $N_D=1,8-1,9 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $N_S=1,6-1,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

В соответствии с физикохимией эмиссионных свойств сплавов [5], величина КВЭЭ Pd_5Ba должна лежать в интервале $\sigma_m = 1,55-1,65$, так как $\sigma_m(\text{Ba}) = 0,9$ и $\sigma_m(\text{Pd}) = 1,70$. Так как площадь катода, занятая кристаллитами интерметаллида, мала, а его КВЭЭ мало отличается от КВЭЭ палладия, то КВЭЭ Pd-Ba катода определяется величиной КВЭЭ Pd и кристаллитов BaO , сформировавшихся в процессе активирования катода, и приближенно равен

$$\sigma_m = \left[1 - \frac{a^2}{(a+D)^2} \right] \sigma_m(\text{Pd}) + \left[\frac{a^2}{(a+D)^2} \right] \sigma_m(\text{BaO}). \quad (3)$$

Величина работы выхода палладия равна 4,8 эВ, работа выхода бария составляет 2,7 эВ. В соответствии с физикохимией эмиссионных свойств сплавов [5], величина работы выхода интерметаллида Pd_5Ba должна лежать в интервале 4,5-4,6 эВ. Поэтому измеряемая величина работы выхода ϕ палладий-бариевого катода может быть представлена соотношением

$$\phi = \phi_0 + kT \ln \left[\frac{(a+D)^2}{a^2} \right], \quad (4)$$

где ϕ_0 – истинное значение работы выхода кристаллитов оксида бария.

Таким образом, значения эмиссионных параметров σ_m и ϕ палладий-бариевого катода будут определяться температурой катода, а также параметрами a (средний размер кристаллитов BaO), D (среднее расстояние между кристаллитами BaO) и x .

Величину максимального КВЭЭ оксида σ_m в соответствии с известной моделью Дайона [6-7] можно представить в виде

$$\sigma_m = \frac{B}{\xi} \left(\frac{C\rho n}{\alpha} \right)^{1/n} (\alpha l)^{(1-n)/n} (1 - e^{-\alpha l}), \quad (5)$$

где B – вероятность выхода вторичных электронов, ξ – средняя энергия возбужденных вторичных электронов, обеспечивающая его выход в вакуум, l – глубина проникновения первичных электронов в твердое тело, $\lambda = 1/\alpha$ – длина свободного пробега вторичных электронов до их выхода в вакуум, ρ – плотность вещества, C – постоянная Виддингтона, $n = 1,35$ – константа, входящая в выражение для потерь энергии первичными электронами при их торможении в твердом теле

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{C\rho}{E^{(n-1)}}. \quad (6)$$

Так как КВЭЭ достигает своего максимального значения при $\lambda \cong l$, то из (5) и с учетом выражения для глубины l проникновения первичных электронов с энергией E_p [6]

$$l = \frac{E_p^n}{nC\rho} \quad (7)$$

следуют выражения для величины максимального КВЭЭ материала и энергии первичных электронов E_{pm} , при которой достигается максимальный КВЭЭ

$$\sigma_m = \frac{B}{\xi} \left(\frac{C\rho}{\alpha} \right)^{1/n}, \quad E_{pm} = \left(\frac{C\rho}{\alpha} \right)^{1/n}. \quad (8)$$

В выражении (5) величина B зависит от температуры и концентрации кислородных вакансий, а величины χ и α – от указанных параметров и от характера зонной структуры оксида, - ширины запрещенной зоны оксида и электронной концентрации в валентной зоне.

В первом приближении для оксидов, являющихся диэлектриками с широкой запрещенной зоной, величина ξ при отсутствии в оксиде кислородных вакансий приближенно имеет вид

$$\xi = E_g + \chi, \quad (9)$$

а при наличии в нем кислородных вакансий - вид

$$\xi = E_g + \chi + V, \quad (10)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны оксида, χ – величина электронного сродства оксида, V – величина искривления энергетических зон вблизи поверхности оксида.

Энергетическое распределение возбужденных вторичных электронов в твердом теле подчиняется обратному степенному закону $S(E) \propto E^{-m}$, при этом $m \cong 2$ [6]. Так как вероятность выхода вторичных электронов пропорциональна интегралу от $S(E)$ для интервала

энергий выше потенциального барьера на границе твердого тела, то приближенно можно положить

$$B \sim \frac{1}{(\chi + \nu)} \quad (11)$$

Длина свободного пробега вторичных электронов λ до их выхода в вакуум может быть представлена выражением

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_T} + \frac{1}{\lambda_D} \quad (12)$$

где λ_0 – длина свободного пробега относительно рассеяния на электронах оксида, прежде всего на электронах валентной зоны, λ_T – длина свободного пробега относительно рассеяния на фононах, λ_D – длина свободного пробега относительно рассеяния на ионизированных кислородных вакансиях.

В соответствии с [8], величину λ_T для оксидов можно записать в виде

$$\lambda_T = \frac{\beta}{(2n_\nu + 1)^{1/2}} \quad (13)$$

где величина n_ν и температура Дебая T_D равны

$$n_\nu = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1; \quad \frac{h\nu}{k} = T_D \quad (14)$$

В соответствии с [9], величину λ_D можно представить в виде

$$\lambda_D = \frac{4}{\pi N_{D+}^{1/3}} \quad (15)$$

где N_{D+} – концентрация термически ионизированных вакансий, равная

$$N_{D+} = \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right); \quad N_C = 2 \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (16)$$

где ΔE_g – «глубина» донорного уровня кислородных вакансий относительно дна зоны проводимости, равная для оксида бария 1,80 эВ.

Величина искривления энергетических зон у поверхности оксида, обусловленная локализованным на поверхности оксида зарядом поверхностных кислородных вакансий, может быть определена по уравнениям, предложенным в [9].

Для определения зависимости КВЭЭ ВаО от температуры и концентрации кислородных вакансий значения параметров β , λ_0 , входящих в выражения (12) и (13), были определены из сопоставления электронной структуры ВаО и MgO с учетом известных зависимостей КВЭЭ MgO от температуры, зависимости длины свободного пробега электронов в MgO от энергии, зависимости КВЭЭ от ширины запрещенной зоны ионных кристаллов [8].

На рис. 1 приведены расчетные зависимости величины КВЭЭ оксида бария от концентрации кислородных вакансий. Кривые соответствуют следующим значениям температуры: 1 – 300 К, 2 – 400 К, 3 – 500 К, 4 – 600 К, 5 – 700 К, 6 – 800 К, 7 – 900 К, 8 – 1000 К, 9 – 1100 К.

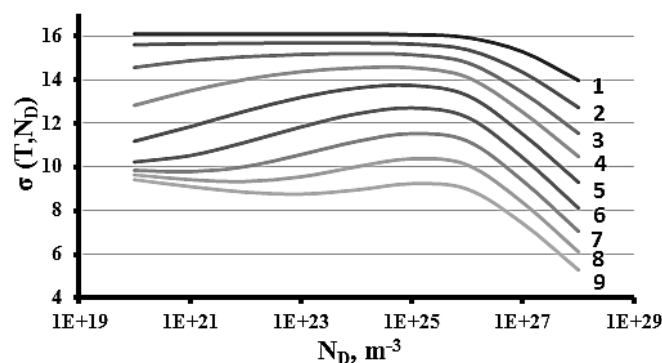


Рис. 1. Расчетные зависимости КВЭЭ ВаО от концентрации вакансий.

Кристаллиты оксида бария, формирующиеся в палладий-бариевом катоде, должны обладать определенным сочетанием параметров σ_m и истинного значения величины работы выхода ϕ_0 . На рис. 2 приведены расчетные номограммы соотношения между истинной работой выхода оксида бария ϕ_0 и величиной максимального КВЭЭ σ_m при фиксированных значениях температуры, но при изменении в оксиде бария концентрации кислородных вакансий. На рис. 2

расчетные кривые соответствуют температуре: 1 – 300 К, 2 – 400 К, 3 – 500 К, 4 – 600 К, 5 – 700 К, 6 – 800 К, 7 – 900 К, 8 – 1000 К, 9 – 1100 К. Расчетной точке А (правые окончания кривых) на каждой кривой соответствует концентрация вакансий $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, расчетной точке В (левые нижние окончания кривых) – концентрация вакансий $1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, при этом расчетные точки на кривых отстоят на порядок величины концентрации вакансий.

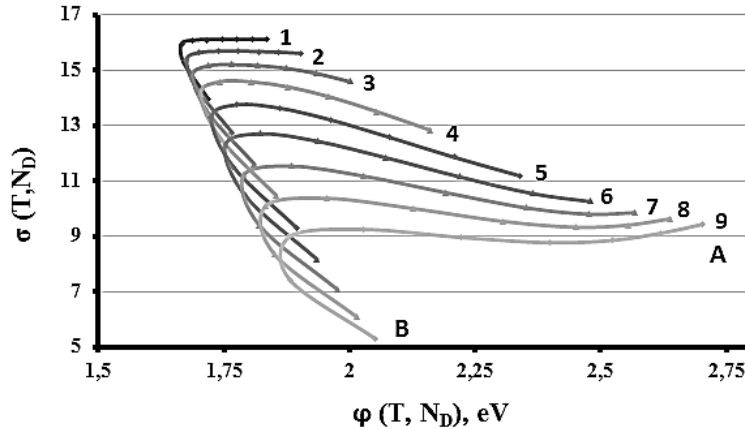


Рис. 2. Расчетные номограммы соотношения σ_m и ϕ_0 для ВаО.

Как видно на рис. 2, в зависимости от температуры и концентрации кислородных вакансий, соотношение работы выхода и максимального КВЭЭ оксида бария меняется сложным образом. В интервале температур 600-900 К с ростом концентрации кислородных вакансий работа выхода оксида бария значительно уменьшается, при этом имеет место и рост величины КВЭЭ. При температуре ниже 600 К и выше 900 К при уменьшении работы выхода величина КВЭЭ меняется незначительно. При высокой концентрации кислородных вакансий во всем интервале температур с ростом концентрации вакансий работа выхода изменяется незначительно, при этом сильно уменьшается величина КВЭЭ.

В соответствии с выражениями (3) и (4), измеряемые значения σ_m и ϕ палладий-бариевого катода сильно зависят от относительной площади поверхности катода, занятой кристаллитами оксида бария, формирующимися в соответствии с реакциями (1) и (2). На рис. 3 приведены расчетные номограммы соотношения между измеряемой ϕ и σ_m при фиксированных значениях температуры, но при изменении в оксиде бария концентрации кислородных вакансий, при условии, что кристаллиты оксида бария занимают 10% площади поверхности катода, а на рис. 4 – номограммы при условии, что кристаллиты оксида бария занимают 5% площади поверхности катода.

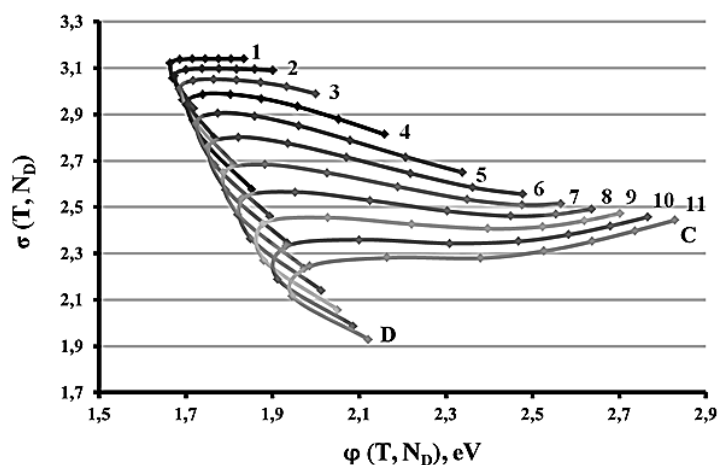


Рис. 3. Номограммы соотношений σ_m и ϕ Pd-Ва катода от концентрации кислородных вакансий и температуры при площади поверхности ВаО, равной 10%.

На рис. 3 и рис. 4 расчетные кривые соответствуют температуре: 1 – 300 К, 2 – 400 К, 3 – 500 К, 4 – 600 К, 5 – 700 К, 6 – 800 К, 7 – 900 К, 8 – 1000 К, 9 – 1100 К. Расчетной точке С (правые окончания кривых) на каждой кривой соответствует концентрация вакансий $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, расчетной точке D (левые нижние окончания кривых) – концентрация вакансий $1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, при этом расчетные точки на кривых отстоят на порядок величины концентрации вакансий.

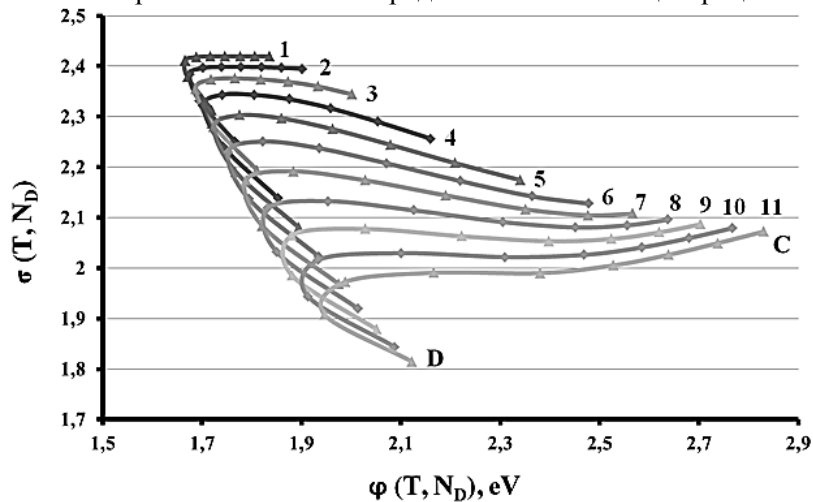


Рис. 4. Номограммы соотношений σ_m и ϕ Pd-Ва катода от концентрации кислородных вакансий и температуры при площади поверхности ВаО, равной 5%.

По результатам расчетов можно сделать следующие заключения:

1. Вторично-эмиссионные и термоэмиссионные свойства Pd-Ва катодов определяются кристаллитами ВаО, содержащими кислородные вакансии, которые формируются на поверхности материала в процессе активирования катода прогревом в вакууме. При этом расчетные значения величины КВЭЭ и работы выхода кристаллитов ВаО в зависимости от температуры и концентрации кислородных вакансий в ВаО лежат в интервале $\sigma_m=5-16$, $\phi=1,65-2,75$ эВ.

2. Измеряемые эмиссионные параметры Pd-Ва катода в электровакуумном СВЧ приборе магнетронного типа будут определяться их значениями для кристаллитов ВаО, сформированными на этапе активирования катода, а также величиной относительной площади поверхности катода, занятой кристаллитами ВаО, и могут лежать в интервале $\sigma_m=1,8-3,1$, $\phi=1,7-2,9$ эВ.

3. В процессе работы импульсного СВЧ прибора магнетронного типа с палладий-бариевым катодом эмиссионные параметры такого катода могут существенно изменяться в результате действия нескольких факторов, основными из которых являются обратная электронная бомбардировка поверхности катода и электрическое поле у поверхности катода, при этом, в зависимости от соотношения мощности электронной бомбардировки, величины электрического поля и температуры, величины КВЭЭ и работы выхода могут как уменьшаться, так и увеличиваться, при этом не синхронно.

Литература

1. Ли И.П. Наноструктуры в палладий - бариевых катодах СВЧ приборов // Электроника. Наука. Технологии. Бизнес. 2018. № 5. С. 144-151.
2. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. Вып. 4(519). С. 187-190.
3. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды (К истории их создания на ФГУП «НПП «Исток») // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1(509). С. 5-25.
4. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О. Физический механизм работы палладий-бариевых катодов СВЧ-приборов // ЖТФ. 2019. Том.89. Вып. 5. С. 771-780.

5. Савицкий Е.М., Буров И.В., Пирогова С.В., Литвак Л.Н. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. - М.: «Наука». 1978. 294 с.
6. Dionne G. The model of secondary electron emission // J. Appl. Phys. 1973, v. 44. p.5361-5365.
7. Dionne G. Origin of secondary - electron emission yield curve parameters // J. Appl. Phys. 1975, v. 46. P. 3347-3351.
8. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: «Наука». 1969. 408 с.
9. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.

Определение температуры катодно-подогревательных узлов в составе электронных вакуумных приборов и электронно-лучевого технологического оборудования

С.В. Королев

*Москва, ФГУП РФЯЦ ВНИИТФ им. Забабахина Е.И. филиал ВЭИ. Красноказарменная 12,
E-mail:svulm@list.ru*

Рассматривается бесконтактный метод измерения температуры катодов в составе приборов. Метод связан с определением спектра распределения эмиссионной неоднородности и измерением его смещения по шкале работы выхода при изменении температуры по сравнению с исходной.

Determination of temperature of cathode-heating units as a part of electronic vacuum devices and electron-beam processing equipment. S.V. Korolev. A non-contact method for measuring the temperature of the cathodes in the composition of devices is considered. The method is associated with the determination of the spectrum of the distribution of emission in homogeneity and the measurement of its displacement on the scale of the work function when the temperature changes compared to the original.

В последние годы область применения электронных пушек типа Пирса, становится все шире и шире, в особенности в качестве источника нагрева для устройств в составе линий осаждения из паровой фазы оксида металлов, таких как MgO и SiO₂, для напыления которых требуется долговременная стабильность параметров в течение более 300 часов.

Анализ причины нестабильности работы пушек Пирса, приводящий к дефокусировке электронного луча и в ряде случаев к выходу из строя электронных пушек [1], показывает, что эта нестабильность часто связана с нестабильностью температуры источника электронов.

Указанная выше проблема в [1] решается с помощью измерения температуры внутри электронной пушки и управление электронной пушкой типа Пирса в соответствии с измеренной температурой. Благодаря контролю температуры внутри электронной пушки и управлению электронным лучом в соответствии с температурой катода, удалось [1] существенно повысить продолжительность стабильной работы пушки, что в свою очередь позволило повысить производительность в четыре раза, предотвратить повреждение электронной пушки, а так же заблаговременно предотвращать дефекты продукта.

Традиционный способ измерения температуры катода с помощью пирометров не приемлем для устройств с непрозрачной оболочкой или в приборах с прозрачной оболочкой, но при наличии экранировки катода элементами конструкции.

Известен способ, позволяющий получить сведения о температуре катодов из ВАХ [3] ЭВП. Сущность этого способа заключается в том, что с помощью источника тока между анодом и катодом создается разность потенциалов, необходимая для работы датчика в режиме насыщения. Измерительная аппаратура позволяет измерить величину тока эмиссии в цепи