

13

## Физический механизм отклонения термоэмиссии катодов от закона Шоттки

© В.И. Капустин<sup>1</sup>, И.П. Ли<sup>2</sup>, А.В. Шуманов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский технологический университет (МИРЭА),

<sup>2</sup> ОАО „Плутон“, Москва

E-mail: kapustin@mirea.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2017 г.

Отклонение вольт-амперных характеристик материалов катодов СВЧ-приборов от закона Шоттки обусловлено проявлением дрейфа и диффузии кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария, являющихся эмиссионно-активным компонентом катодных материалов. Обработка экспериментальных зависимостей с использованием предложенного математического аппарата позволяет найти толщину кристаллитов оксида бария и коэффициент диффузии кислородных вакансий. По величине коэффициента диффузии можно определить наличие микропримесей в оксиде бария, влияющих на его эмиссионные свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.19.45076.16906

Начиная с 1979 г. [1] в литературе появилось множество публикаций, посвященных свойствам „скандатных“ катодов — импрегнированных катодов СВЧ-приборов, содержащих помимо основных компонентов (вольфрам, алюминаты бария-кальция) скандий в виде оксида скандия, гидрида скандия, интерметаллидов скандия и т.д. Плотность тока таких катодов достигает  $400 \text{ A/cm}^2$  [2], что превышает плотность тока импрегнированных катодов ( $15\text{--}20 \text{ A/cm}^2$ ). Однако совершенствование импрегнированных катодов и создание промышленных образцов „скандатных“ катодов сопряжены с трудностью корректного измерения эмиссионных характеристик катодов, в частности величины работы выхода катодных материалов, а также с проблемой спада тока термоэмиссии катодов.

Задача настоящего исследования — разработка теоретической модели, описывающей спад тока термоэмиссии катодов и отклонение

вольт-амперной характеристики катодов от закона Шоттки, а также экспериментальная проверка предлагаемой модели.

Начальный участок вольт-амперных характеристик катодов описывается известным законом „трех вторых“

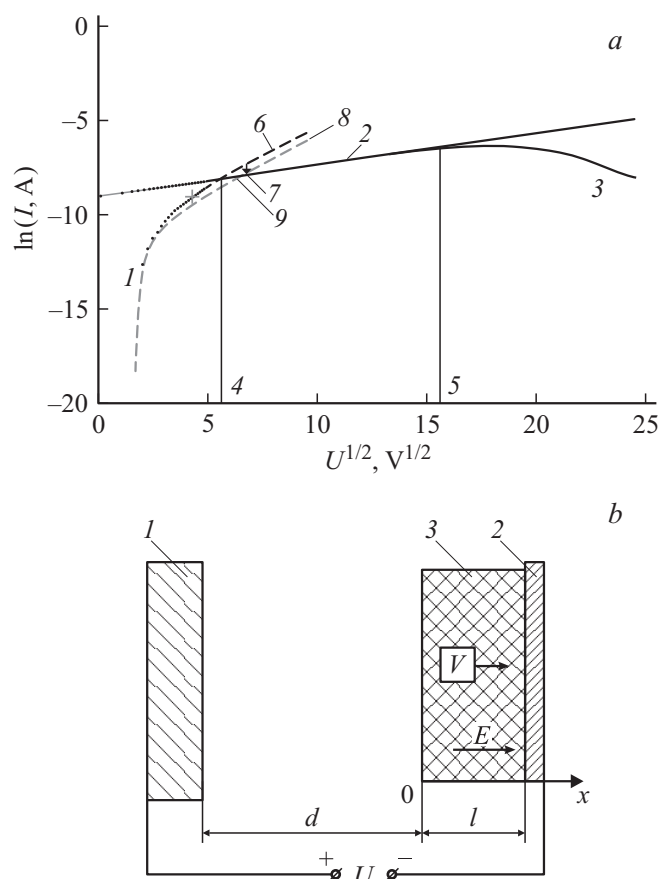
$$I = \beta U^{3/2}, \quad (1)$$

где  $I$  — плотность тока катода,  $U$  — напряжение катод–анод,  $\beta$  — константа, называемая первеансом электронного пучка, зависящая от геометрии электронной пушки. Для области насыщения тока термоэмиссии величину плотности тока можно представить в виде

$$I = A_0 T^2 \exp \left[ - \frac{\varphi - e \left( \frac{e K_1 E}{4\pi \varepsilon_0} \right)^{1/2}}{kT} \right], \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $e$  — заряд электрона,  $\varphi$  — работа выхода материала,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $E$  — напряженность поля в зазоре катод–анод,  $K_1$  — константа, характеризующая усиление электрического поля у поверхности из-за ее возможной кривизны,  $A_0$  — постоянная Ричардсона. Зависимость плотности тока термоэмиссии от напряженности электрического поля и называют законом Шоттки.

На рис. 1, а приведена вольт-амперная характеристика импрегнированного катода, выполненного из вольфрамовой губки с пористостью 28%, пропитанной алюминатом состава  $2.5\text{BaO} \cdot 0.4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , в координатах  $\ln I - U^{1/2}$ . Катод активировался в течение часа при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , температура измерения  $860^\circ\text{C}$ . Шаг по напряжению при измерениях составлял 1 В. Область 1 в координатах  $I^{2/3} - U$  описывается уравнением (1) и имеет вид прямой с тангенсом угла наклона  $\beta^{2/3}$ . Область 2 описывается уравнением (2), при этом экстраполяция ее к напряжению  $U = 0\text{ В}$  дает значение тока насыщения термоэмиссии, а наклон экстраполирующей прямой позволяет определить параметр  $K_1$  с помощью уравнения (2). Область 3 и есть область отклонения тока термоэмиссии от закона Шоттки, причем положение отрезков 4 и 5, отмечающих переход из области 1 в область 2 и из области 2 в область 3, зависит от морфологии кристаллитов оксида бария, выделяющихся из алюминатов на этапе активирования катода, и от режимов



**Рис. 1.** Вольт-амперная характеристика импрегнированного катода (а) и схема дрейфа и диффузии кислородных вакансий в оксиде бария (b).

активирования и измерений. При этом характер участка 3 зависит от скорости изменения напряжения  $U$  при измерениях. При измерениях с шагом более 10 V выделение участка 2 затруднено. Поэтому в ряде работ были предложены косвенные методы определения величины тока насыщения катода, например по отклонению экспериментальной кривой

на 10% от кривой 6, как показано стрелкой 7 (причем кривая 6 является экстраполяцией кривой  $I$  в область более высоких напряжений [2]), или по пересечению (точка 9) экспериментальной кривой с кривой 8, которая в координатах  $I^{2/3}-U$  имеет тангенс угла наклона, составляющий 0.73 от тангенса угла наклона кривой  $I$  [3].

Отклонение вольт–амперной характеристики в области 3 от закона Шоттки связано с перераспределением кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария в результате диффузии и дрейфа кислородных вакансий в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1, *b*. На рис. 1, *b* сделаны следующие обозначения: 1 — анод, 2 — металлическая фаза катода, 3 — кристаллит оксида бария толщиной  $l$ ;  $d$  — расстояние катод–анод,  $U$  — приложенное напряжение,  $E$  — напряженность электрического поля в кристаллите оксида бария,  $V$  — кислородная вакансия. Реальному дрейфу ионов кислорода в направлении  $-x$  в соответствии с полярностью приложенного напряжения отвечает дрейф кислородных вакансий в направлении  $+x$ .

Для схемы на рис. 1, *b* уравнение диффузии кислородных вакансий с концентрацией  $N_V(x; t)$  имеет вид

$$\frac{\partial N_V}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 N_V}{\partial x^2} - \alpha \frac{\partial N_V}{\partial x} \right], \tag{3}$$

причем начальные и граничные условия будут следующими:

$$N_V(x; t = 0) = N_{V0}, \quad \left( \frac{\partial N_V}{\partial x} - \alpha N_V \right)_{x=0;l} = 0. \tag{4}$$

С учетом соотношения Эйнштейна для коэффициентов диффузии и дрейфовой подвижности параметр  $\alpha$  можно представить в виде

$$\alpha = \frac{\mu E}{D} = \frac{qE}{kT} = \frac{qUK_1}{d\epsilon kT}. \tag{5}$$

В соотношениях (3)–(5)  $N_V$  — концентрация кислородных вакансий,  $N_{V0}$  — начальная концентрация вакансий,  $D$  — коэффициент диффузии,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\mu$  — дрейфовая подвижность вакансий,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость оксида бария,  $q$  — эффективный заряд кислородной вакансии.

Решением уравнения (3) с граничными и начальными условиями (4) будет

$$N_V = f(x) + \exp \left[ \frac{\alpha x}{2} - \frac{\alpha^2 D t}{4} \right] \left\{ B_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2} \right] \times \left[ A_n \sin \left( \frac{\pi n x}{l} \right) + B_n \cos \left( \frac{\pi n x}{l} \right) \right] \right\}, \quad (6)$$

где

$$f(x) = \frac{\alpha l N_{V0}}{\exp(\alpha l) - 1} \exp(\alpha x),$$

$$B_0 = \frac{2N_{V0}}{\alpha l} \operatorname{sh} \left( \frac{\alpha l}{2} \right) \left[ 1 - \frac{\alpha l}{\exp(\alpha l) - 1} \right],$$

$$A_n = N_{V0} \frac{(-1)^n \frac{2}{\pi n} \operatorname{sh} \left( \frac{\alpha l}{2} \right)}{\left( 1 + \frac{\alpha^2 l^2}{1 + \frac{\alpha^2 l^2}{4\pi^2 n^2}} \right)} \left[ 1 + \frac{\alpha l}{\exp(\alpha l) - 1} \right],$$

$$B_n = N_{V0} \frac{(-1)^n \frac{\alpha l}{\pi^2 n^2} \operatorname{sh} \left( \frac{\alpha l}{2} \right)}{\left( 1 + \frac{\alpha^2 l^2}{1 + \frac{\alpha^2 l^2}{4\pi^2 n^2}} \right)} \left[ 1 - \frac{\alpha l}{\exp(\alpha l) - 1} \right].$$

Для области 3 на рис. 1, а, как показано далее, параметр  $\alpha l \gg 1$ , поэтому для  $x = 0$ , логарифмируя уравнение (6), имеем

$$\ln \left( \frac{N_V(t)}{N_{V0}} \right) = -\frac{\alpha^2 D t}{4} + \ln \left( \frac{B_0}{N_{V0}} \right) + \ln \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{B_n}{B_0} \right) \exp \left( -\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2} \right) \right]. \quad (7)$$

В соответствии с [4,5] зависимость плотности тока насыщения с поверхности кристаллитов оксида бария от концентрации кислородных

Тангенсы углов наклона прямолинейных участков кривой на рис. 2, *b*

Тангенс угла наклона	Номер линейного участка				
	1	2	3	4	5
Выражение	$-\frac{\pi^2 D}{l^2}$	$-\frac{4\pi^2 D}{l^2}$	$-\frac{9\pi^2 D}{l^2}$	$-\frac{16\pi^2 D}{l^2}$	$-\frac{\alpha^2 D}{4}$
Значение, $s^{-1}$	$-7.57 \cdot 10^{-5}$	$-2.75 \cdot 10^{-4}$	$-4.83 \cdot 10^{-4}$	$-1.12 \cdot 10^{-3}$	$-5.58 \cdot 10^{-2}$

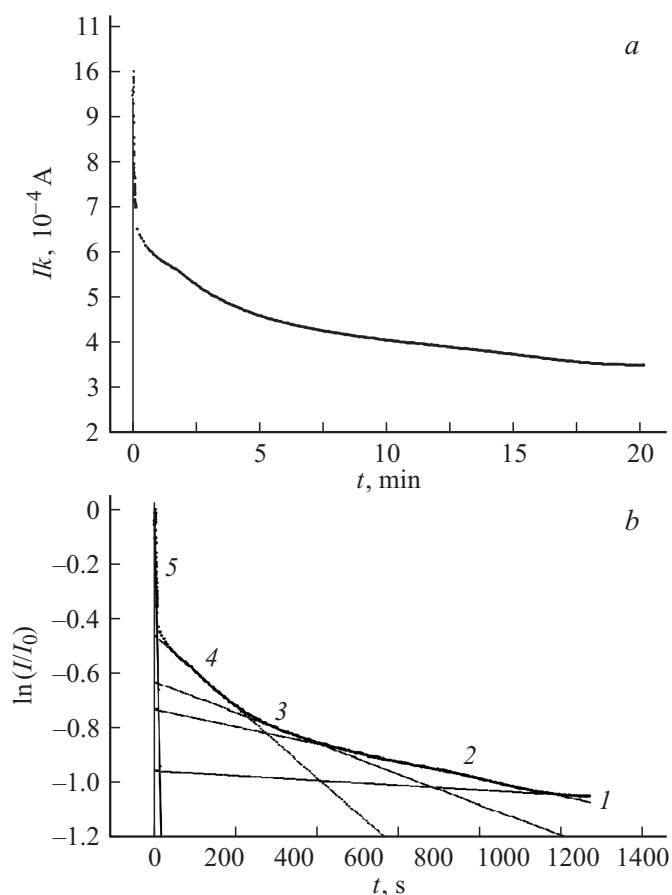
вакансий имеет вид

$$I = A_0 T^2 \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T N_V \exp \left[ -\frac{\Delta E_V + \chi - 2(E_4 - E_2)}{kT} \right]}{q^2 N_S^2 \left[ 1 + \frac{aN_V}{N_S} \exp \left( -\frac{E_2 - E_4}{kT} \right) \right]^2}. \quad (8)$$

В (8) учтено влияние кислородных вакансий на положение уровня Ферми в объеме оксида, искривление энергетических зон у поверхности оксида и связь между концентрациями кислородных вакансий в объеме и на поверхности оксида. В (8)  $\chi$  — электронное сродство оксида бария,  $\Delta E_V$  — глубина уровня кислородных вакансий относительно дна зоны проводимости,  $N_S$  — поверхностная плотность атомов в оксиде,  $a$  — параметр кристаллической решетки оксида,  $E_1$  — энергия активации перехода атома кислорода из объема оксида в первый монослой,  $E_2$  — энергия активации обратного перехода,  $E_4$  — энергия активации перехода атома кислорода из первого монослоя в адсорбированное состояние. Максимум плотности тока достигается при концентрации вакансий, равной

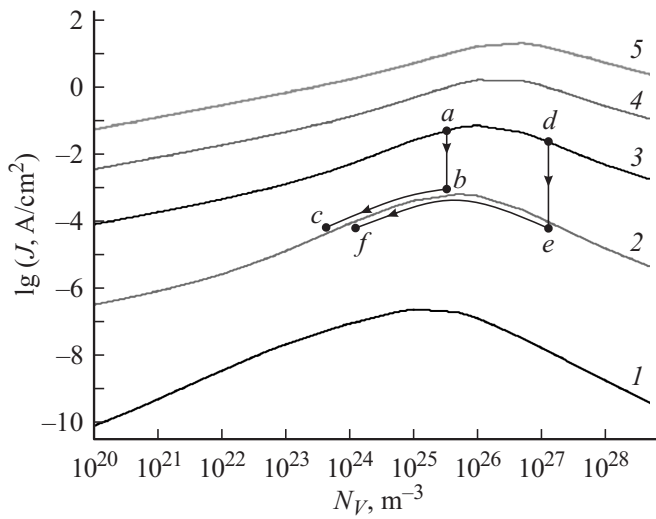
$$N_{V,max} = \frac{N_S}{a} \exp \left( -\frac{E_4 - E_2}{kT} \right).$$

На рис. 2, *a* приведена экспериментальная зависимость спада тока термоэмиссии импрегнированного катода при температуре 840°C и напряжении  $U = 600$  V, а на рис. 2, *b* — та же зависимость в координатах  $\ln(I/I_0) - t$ . Из соотношения (8) следует, что при  $N_V < N_{V,max}$  при уменьшении концентрации кислородных вакансий плотность тока термоэмиссии изменяется прямо пропорционально концентрации кислородных вакансий. На рис. 2, *b* выделяется пять



**Рис. 2.** Экспериментальная кривая спада тока термоэмиссии импрегнированного катода (а) и та же кривая в координатах  $\ln(I/I_0)-t$  (b).

прямолинейных участков, тангенсы углов наклона которых следуют из уравнения (7). Их выражения и значения приведены в таблице. Обработка полученных результатов позволила определить значения параметров, фигурирующих в формулах (3)–(5) и характеризующих кислородные вакансии в кристаллитах оксида бария импрегнированного



**Рис. 3.** Расчетная зависимость плотности тока термоэмиссии оксида бария от концентрации кислородных вакансий при температуре 600 (1), 800 (2), 1000 (3), 1200 (4), 1400 К (5).

катода. В частности,  $K_1 = 52$ ,  $\alpha l = 181$ ,  $\alpha = 1.61 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ ,  $l = 1.56 \mu\text{m}$ ,  $D = 1.65 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\mu = 1.72 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . Значение параметра  $q$  для импрегнированного катода (оксид бария, легированный алюминием) взято из работы [6].

На рис. 3 показаны рассчитанные в соответствии с уравнением (8) и приведенные ранее в работе [4] зависимости плотности тока термоэмиссии оксида бария от концентрации кислородных вакансий при различной температуре. На этом же рисунке представлены схемы изменения концентрации кислородных вакансий в приповерхностной области оксида бария при подаче напряжения  $U$  для различных начальных условий активирования катода. Точки  $a$  и  $d$  — состояния после активирования катода до различных значений концентрации кислородных вакансий, точки  $b$  и  $e$  — состояния в начале измерения спада тока, линии  $b-c$  и  $e-f$  — пути изменения концентрации вакансий в процессе измерения спада тока термоэмиссии. Отметим, что на пути  $e-f$  ток термоэмиссии сначала возрастает, а затем уменьшается,



что действительно наблюдается экспериментально. Схема на рис. 3 иллюстрирует тот факт, что для достоверного измерения коэффициента диффузии кислородных вакансий и их подвижности, а также толщины оксидного слоя требуется корректное соблюдение начальных условий измерений.

В работе [6] было показано, что микропримеси в кристаллитах оксида бария (кальций, алюминий, вольфрам, скандий) заметно влияют на величину эффективного заряда кислородной вакансии  $q$ . Кроме того, растворенные атомы скандия образуют с кислородными вакансиями комплексы, влияющие на величину работы выхода оксида бария. При этом и коэффициент диффузии такого комплекса будет отличаться от коэффициента диффузии кислородной вакансии, так что предложенная экспериментальная методика позволяет эффективно детектировать факт растворения скандия в кристаллитах оксида бария, т.е. факт формирования именно „скандатного“ катода. Предложенный математический аппарат и экспериментальная методика позволяют оптимизировать импульсный режим работы катодов в СВЧ-приборах по параметру спада импульсов тока.

## Список литературы

- [1] *Van Oostrom A., Augustus L.* // Appl. Surf. Sci. 1979. V. 2. N 2. P. 173–186.
- [2] *Gärtner G., Grittner P., Lydtin H., Ritz A.* // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 111. P. 11–17.
- [3] *Raju R.S., Maloney C.E.* // IEEE Trans. Electron. Dev. 1994. V. 41. N 12. P. 2460–2467.
- [4] *Капустин В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455–2458.
- [5] *Капустин В.И.* // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
- [6] *Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. и др.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. В. 1. С. 105–115.