

Физический механизм отклонения термоэмиссии катодов от закона Шоттки

*В.И. Капустин, И.П. Ли, А.В. Шуманов

Москва, АО «Плутон», ул. Нижняя Сыромятническая, 11

*Москва, Московский технологический университет (МИРЭА), пр. Вернадского, 78

E-mail: ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

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 определить толщину кристаллитов оксида бария и коэффициент диффузии кислородных вакансий.

The Physical Mechanism of the Deviation of Cathode Thermoionic Emission from the Schottky Law. V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov. The deviation of the I-V characteristics of cathode materials in microwave devices from the Schottky law is caused by the occurrence of drift and diffusion of oxygen vacancies in barium-oxide crystallites, which are emission-active components of the cathode materials. The processing of experimental dependences using the proposed mathematical tools makes it possible to determine the barium-oxide-crystallite thickness and diffusivity of oxygen vacancies.

Начиная с 1979 года [1], в литературе имеется множество публикаций по свойствам «скандатных» катодов – импрегнированных катодов СВЧ приборов, содержащих дополнительно к основным компонентам скандий в виде оксида скандия, гидрида скандия, интерметаллидов скандия и т.д. Плотность тока таких катодов достигает 400 A/cm^2 [1], что существенно превышает плотность тока импрегнированных катодов - $15\text{-}20 \text{ A/cm}^2$. Однако проблема создания промышленных образцов «скандатных» катодов столкнулась с трудностью корректного измерения эмиссионных свойств катодов, в частности, величины работы выхода катодным материалов, а также с проблемой спада тока термоэмиссии катодов.

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, β – константа, называемая первеансом электронного пучка и зависящая от геометрии электронной пушки. Для области насыщения тока термоэмиссии величину плотности тока можно представить в виде

$$I = A_0 T^2 \exp \left[- \frac{\phi - e \left(\frac{e K_1 E}{4\pi \epsilon_0} \right)^{1/2}}{kT} \right], \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T - температура, e – заряд электрона, ϕ - работа выхода материала, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, E – напряженность поля в зазоре катод – анод, K_1 – константа, характеризующая усиление электрического поля у поверхности из-за возможной кривизны поверхности, A_0 – постоянная Ричардсона. Зависимость плотности тока термоэмиссии от напряженности электрического поля и называют законом Шоттки.

На рис. 1 приведена вольт-амперная характеристика импрегнированного катода, выполненного из вольфрамовой губки с пористостью 28%, пропитанной алуминатом 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 активировали в течение 1 часа при температуре 1150°C , температура измерения – 780°C . Шаг по напряжению 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 его к напряжению $U = 0 \text{ V}$ дает значение тока насыщения термоэмиссии, а наклон экстраполирующей прямой позволяет определить параметр K_1 из уравнения (2). Область 3 и

есть область отклонения тока термоэмиссии от закона Шоттки, при этом положение отрезков 4 и 5, отмечающих напряжения перехода из областей 1 в 2 и из 2 в 3 соответственно, зависят от морфологии кристаллитов оксида бария, выделяющихся из алюминатов на этапе активирования катода (отрезок 4) и от режимов активирования и измерений (отрезок 5). 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 1 в область более высоких напряжений [1]. Или по пересечению (точка 9) экспериментальной кривой с кривой 7, которая в координатах $I^{2/3} - U$ имеет тангенс угла наклона, составляющий 0.73 от тангенса угла наклона кривой 1 [1].

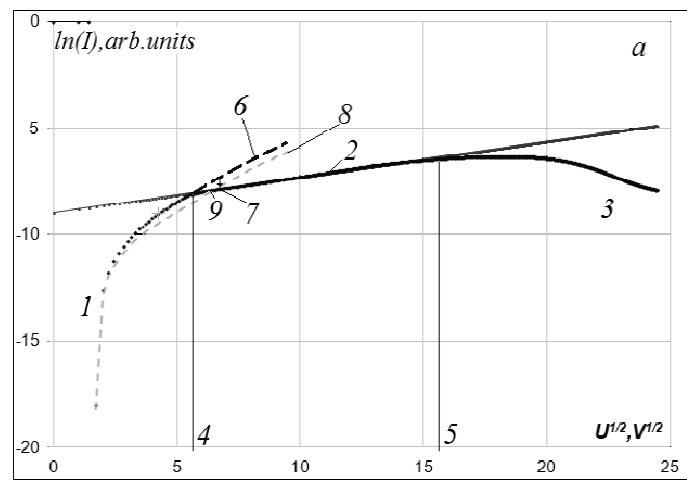


Рис. 1. Вольт – амперная характеристика импрегнированного катода.

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. 2. На рис. 2 обозначено: 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. Отметим, что реальному дрейфу ионов кислорода в направлении $(-x)$ в соответствии с полярностью приложенного напряжения и соответствует дрейф кислородных вакансий в направлении $(+x)$.

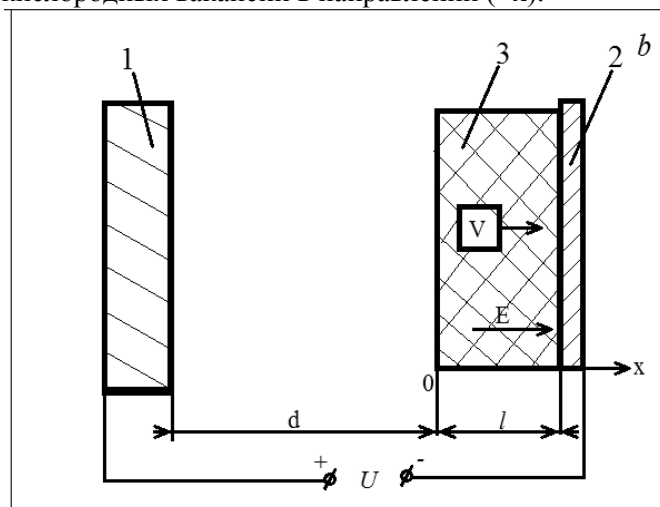


Рис. 2. Схема дрейфа и диффузии кислородных вакансий в оксиде бария.

Для схемы рис. 2 уравнение диффузии кислородных вакансий с концентрацией $N_V(x;t)$ имеет вид

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

причем начальные и граничные условия будут

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

С учетом соотношения Эйнштейна для коэффициентов диффузии и дрейфовой подвижности, параметр α можно представить в виде

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

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

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

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

где обозначено

$$f(x) = \frac{\alpha l N_{V0}}{\exp(\alpha l) - 1} \exp(\alpha x), \quad (7)$$

$$B_0 = \frac{2N_{V0}}{\alpha l} \sinh \left(\frac{\alpha l}{2} \right) \left[1 - \frac{\alpha l}{\exp(\alpha l) - 1} \right], \quad (8)$$

$$A_n = N_{V0} \frac{(-1)^n \frac{2}{\pi n} \sinh \left(\frac{\alpha l}{2} \right)}{\left(1 + \frac{\alpha^2 l^2}{4\pi^2 n^2} \right)} \left[1 + \frac{\alpha l}{\exp(\alpha l) - 1} \right], \quad (9)$$

$$B_n = N_{V0} \frac{(-1)^n \frac{\alpha l}{\pi^2 n^2} \sinh \left(\frac{\alpha l}{2} \right)}{\left(1 + \frac{\alpha^2 l^2}{4\pi^2 n^2} \right)} \left[1 - \frac{\alpha l}{\exp(\alpha l) - 1} \right] . \quad (10)$$

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

$$\ln \left(\frac{N_V(t)}{N_{V0}} \right) = -\frac{\alpha^2 Dt}{4} + \ln \left(\frac{B_0}{N_{V0}} \right) + \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{B_n}{B_0} \right) \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 Dt}{l^2} \right) \right]. \quad (11)$$

В соответствии с работами [2-3], зависимость плотности тока насыщения с поверхности кристаллитов оксида бария от концентрации кислородных вакансий можно представить в виде приближенного аналитического выражения

$$I = A_0 T^2 \frac{\epsilon \epsilon_0 k T N_V \exp \left[-\frac{\Delta E_V + \chi - 2(E_4 - E_1)}{kT} \right]}{q^2 N_{SO}^2 \left[1 + \frac{\alpha N_V}{N_{SO}} \exp \left(-\frac{E_2 - E_4}{kT} \right) \right]^2} . \quad (12)$$

В соотношении (12) учтено влияние кислородных вакансий на положение уровня Ферми в объеме оксида бария, искривление энергетических зон у поверхности оксида и связь между концентрациями кислородных вакансий в объеме и на поверхности оксида. В соотношении (12) обозначено: χ – электронное сродство оксида бария, ΔE_V – глубина уровня кислородных вакансий относительно дна зоны проводимости, N_{SO} – 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. При этом максимум плотности тока термоэмиссии достигается при концентрации вакансий, равной

$$N_{V,max.} = \frac{N_{SO}}{a} \exp \left(-\frac{E_4 - E_2}{kT} \right) . \quad (13)$$

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость спада тока термоэмиссии импрегнированного катода при температуре 840 °С и напряжении $U = 600$ В, а на рис. 4 – та же зависимость, но в координатах $\ln(I/I_0) - t$. Из соотношения (12) следует, что при $N_V < N_{V,max.}$ при уменьшении концентрации кислородных вакансий плотность тока термоэмиссии изменяется прямо пропорционально концентрации кислородных вакансий. На графике рис. 3

выделяется пять прямолинейных участков, тангенсы углов наклона которых вытекают из уравнения (11), и их выражения и значения приведены в таблице.

Обработка полученных результатов позволила определить значения параметров, фигурирующих в уравнении (3) и характеризующих кислородные вакансии в кристаллитах оксида бария импрегнированного катода. В частности, $K_1 = 52$; $al = 181$; $\alpha = 1.16 \cdot 10^8, m^{-1}$; $l = 1.56 \text{ мкм}$; $D = 1.65 \cdot 10^{-17}, m^2/s$; $\mu = 1.72 \cdot 10^{-16}, m^2/V \cdot s$. Значение параметра q для импрегнированного катода (оксид бария, легированный алюминием) взято из работы [4].

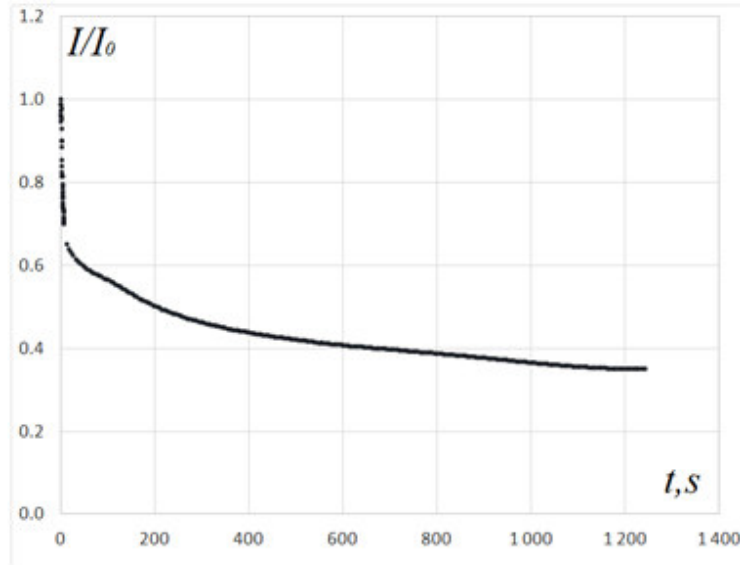


Рис. 3. Экспериментальная кривая спада тока термоэмиссии импрегнированного катода.

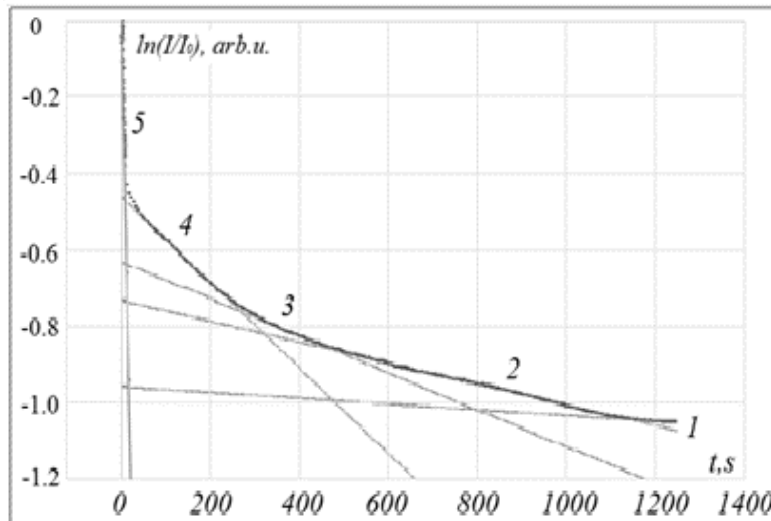


Рис. 4. Экспериментальная кривая спада тока термоэмиссии в координатах $\ln(I/I_0) - t$.

Тангенсы углов наклона прямолинейных участков кривой рис.3

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}	$-7,57 \cdot 10^{-5}$	$-2,75 \cdot 10^{-4}$	$-4,83 \cdot 10^{-4}$	$-1,12 \cdot 10^{-3}$	$-5,58 \cdot 10^{-2}$

На рис. 5 приведены рассчитанные в соответствии с уравнением (12) и приведенные ранее в работе [2] зависимость плотности тока термоэмиссии оксида бария от концентрации кислородных вакансий при температуре: 1 – 600 К, 2 – 800 К, 3 – 1000 К, 4 – 1200 К, 5 – 1200 К. На этом же рисунке приведены схемы изменения концентрации кислородных вакансий в приповерхностной области оксида бария при подаче напряжения U при различных начальных условиях 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 рис. 5 иллюстрирует, что для достоверного измерения коэффициента диффузии кислородных вакансий и их подвижности, а также толщины оксидного слоя требуется корректное соблюдение начальных условий измерений.

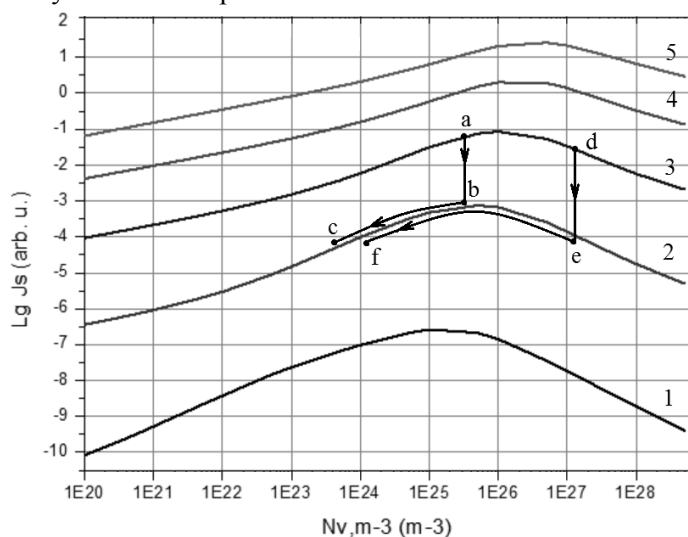


Рис. 5. Расчетная зависимость плотности тока термоэмиссии оксида бария от концентрации кислородных вакансий при различной температуре.

В работе [4] 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, то есть 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.

Литература

1. Gartner G., Geintter P., Lydtin H., Ritz A. Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD // Appl. Surf. Sci. 1997. No 111. pp. 11-17.
2. Капустин В.И. Расчет температурной зависимости работы выхода окиси бария // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т.55, № 12. С. 2455-2458.
3. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5 – 17.
4. Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. и др. Физический механизм работы скандатных катодов СВЧ приборов // ЖТФ. 2017. Том. 87, Вып. 1. С. 105-115.