

## Теория термоэмиссионных и вторично-эмиссионных свойств палладий-бариевых катодов электровакуумных сверхвысокочастотных приборов

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

<sup>1</sup> МИРЭА — Российский технологический университет,  
119454 Москва, Россия

<sup>2</sup> АО „Плутон“,  
105120 Москва, Россия  
e-mail: kapustin@mirea.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2019 г.

В окончательной редакции 14 мая 2019 г.

Принято к публикации 5 июня 2019 г.

Предложена модель структуры поверхности палладий-бариевого катода, и на основе модели вторичной электронной эмиссии Дайона проведен расчет зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии кристаллитов оксида бария, формирующихся на поверхности катода при его термическом активировании, от температуры и концентрации кислородных вакансий в оксиде. Показано, что эмиссионные свойства палладий-бариевого катода существенно зависят не только от эмиссионных свойств кристаллитов оксида бария, но и от относительной площади поверхности катода, занятой указанными кристаллитами. Построены теоретические номограммы, связывающие измеряемые усредненные по поверхности величины работы выхода и коэффициента вторичной электронной эмиссии палладий-бариевого катода, при этом параметрами номограмм являются температура, концентрация кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария и относительная площадь поверхности катода, занятая кристаллитами оксида бария.

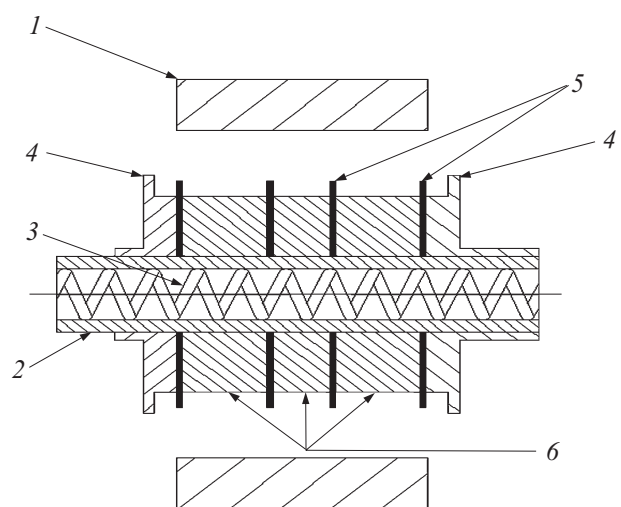
**Ключевые слова:** термоэлектронная эмиссия, вторичная электронная эмиссия, палладий-бариевый катод, оксид бария.

DOI: 10.21883/0000000000

### Введение

Палладий-бариевые катоды нашли широкое применение в магнетронных усилителях и генераторах СВЧ диапазона длин волн, в том числе в безнакальных магнетронах с мгновенным временем готовности [1]. Схема катодного узла такого прибора показана на рис. 1, где 1 — анодный блок магнетрона, 2 — kern катода, 3 — подогреватель, 4 — концевые экраны, 5 — автоэмиссионные катоды в виде танталовых шайб толщиной 2–4 мкм, выступающие над поверхностью катода на 100–200 мкм, 6 — палладий-бариевые катодные шайбы. В катодном узле такого типа подогреватель 3 используется только на этапе активирования катода прогревом в вакууме  $10^{-7}$  Па при температуре 1070°C в течение 6–8 h [1]. Автоэлектронная эмиссия с торцевой поверхности шайб 5 происходит с так называемых вискерсов, формирующихся на этапе активирования катода в виде палладиевых столбиков диаметром в доли микрона и высотой в несколько микрон, и обеспечивает запуск прибора в безнакальном режиме при подаче на катод импульсного напряжения величиной 4–8 kV. Катод в приборах такого типа подвергается обратной электронной бомбардировке со средней мощностью 5–15 W/cm<sup>2</sup>, которая и обеспечивает разогрев катода до рабочей температуры, составляющей 300–700°C.

Палладий-бариевые катоды получают прессованием композиции из порошка палладия и порошка интерметаллида Pd<sub>5</sub>Va с содержанием интерметаллида в композиции 1.5–5.0%. Интерметаллид Pd<sub>5</sub>Va обычно получают электродуговой переплавкой бария и палладия в среде аргона с избытком палладия в количестве 5–8% по отношению к стехиометрии соединения. При этом



**Рис. 1.** Конструкция катодного узла магнетрона с безнакальным запуском.

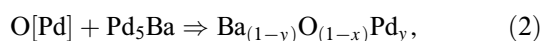
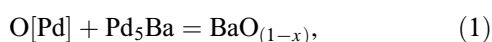
избыточный палладий после переплавки характеризуется повышенным содержанием кислорода по сравнению с исходным палладием.

В зависимости от технологии материала палладий-бариевого катода и режима его активирования величина экспериментально измеряемого максимального коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ)  $\sigma_m$  материала катода лежит в интервале 2.45–2.85, а величина экспериментально измеряемой работы выхода  $\phi$  — 2.3–2.7 eV [2]. При этом величину КВЭЭ материала катода обычно измеряют при комнатной температуре или при температуре ниже рабочей температуры катода, при которой ток термоэмиссии не накладывается на ток вторичной электронной эмиссии, а величину работы выхода — при температуре 950–1100°С. Поэтому температурные режимы измерения эмиссионных параметров катодных материалов не соответствуют режиму работы катода в СВЧ приборе. В то же время для СВЧ генераторов и усилителей от катодного материала требуется различное сочетание значений параметров  $\sigma_m$  и  $\phi$  при различающейся рабочей температуре катодов.

Целью настоящей работы является разработка теории палладий-бариевых катодных материалов, описывающей соотношение между истинными значениями параметров  $\sigma_m$  и  $\phi$  материалов в зависимости от температуры и степени активирования катодов.

## Модель структуры поверхности палладий-бариевого катода

В литературе до последнего времени распространенными являлись представления о „пленочном“ механизме работы Pd–Ba катода [3,4], согласно которым на поверхности такого катода формируется монокристаллическая пленка бария, которая снижает потенциальный барьер на поверхности катодного материала, снижая тем самым величину  $\phi$  и увеличивая величину  $\sigma_m$ . Однако в работе [5] с использованием методов прецизионного рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов было экспериментально показано, что при активировании палладий-бариевого катода на его поверхности формируются два типа нанокристаллитов оксида бария, определяющих эмиссионные свойства такого катодного материала, первый из которых — нанокристаллиты  $\text{BaO}_{(1-x)}$ , второй — нанокристаллиты  $\text{Ba}_{1-y}\text{O}_{1-x}\text{Pd}_y$ . Формирование таких кристаллитов идет по реакциям



где  $\text{O}[\text{Pd}]$  — кислород, растворенный в кристаллитах палладия после его переплавки,  $x$  — отклонение от стехиометрии кристаллитов  $\text{BaO}$  за счет формирования

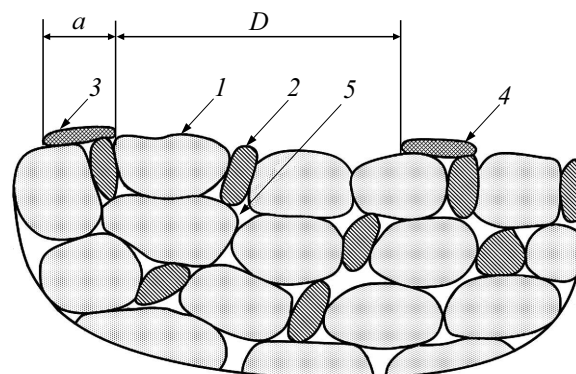


Рис. 2. Структура поверхности палладий-бариевого катода.

в них кислородных вакансий,  $y$  — отклонение от стехиометрии  $\text{BaO}$  за счет растворенных в кристаллитах оксида бария микропримесей палладия. При этом в кристаллитах первого и второго типа кислородные вакансии определяют их эмиссионные свойства, а в кристаллитах второго типа микропримеси палладия дополнительно упорядочивают пространственное распределение кислородных вакансий. По данным работы [5] объемная  $N_D$  и поверхностная  $N_S$  концентрации кислородных вакансий в кристаллитах первого и второго типа практически совпадают и лежат в интервалах  $N_D = 1.8\text{--}1.9 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,  $N_S = 1.6\text{--}1.7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ .

На основании этих экспериментальных результатов на рис. 2 приведена модель структуры поверхности палладий-бариевого катода. На рисунке обозначено: 1 — частицы порошка палладия, 2 — частицы порошка интерметаллида  $\text{Pd}_5\text{Ba}$ , 3 и 4 — нанокристаллиты  $\text{BaO}$  первого и второго типа, 5 — поры катодного материала,  $a$  — характерный размер нанокристаллитов,  $D$  — характерное расстояние между нанокристаллитами.

В соответствии с физикохимией эмиссионных свойств сплавов [6] величина максимального КВЭЭ интерметаллида  $\text{Pd}_5\text{Ba}$  должна лежать в интервале  $\sigma_m = 1.55\text{--}1.65$ , так как для бария и палладия эти значения составляют  $\sigma_m(\text{Ba}) = 0.9$  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 палладий-бариевого катода определяется величиной КВЭЭ палладия и кристаллитов оксида бария, 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 eV, при этом величина работы выхода бария составляет 2.5 eV. В соответствии с физикохимией эмиссионных свойств сплавов [6] величина работы выхода интерметаллида  $\text{Pd}_5\text{Ba}$  должна лежать в интервале 4.5–4.6 eV. Поэтому измеряемая величина работы выхода  $\phi$  палладий-

бариевого катода, которая рассчитывается по вольт-амперным характеристикам и с использованием уравнения Ричардсона без учета „пятнистости“ поверхности катода, будет определяться работой выхода кристаллитов оксида бария и может быть представлена соотношением

$$\varphi = \varphi_0 + kT \ln \left[ \frac{(a + D)^2}{a^2} \right], \quad (4)$$

где  $\varphi_0$  — истинное значение работы выхода кристаллитов оксида бария.

Таким образом, значения эмиссионных параметров  $\sigma_m$  и  $\varphi$  палладий-бариевого катода будут определяться температурой катода, а также параметрами  $a$ ,  $D$  и  $x$ , т.е. величиной относительной площади поверхности катода, занятой кристаллитами оксида бария, и концентрацией кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария.

Если относительная площадь поверхности катода, занятая кристаллитами оксида бария, составляет 5–8% от площади катода, то с учетом соотношений (3) и (4) можно оценить, что измеряемая величина максимального КВЭЭ кристаллитов оксида бария должна лежать в интервале  $\sigma_m = 8–14$ , при этом величина измеряемой работы выхода  $\varphi_0$  выше истинного значения  $\varphi_0$  на 0.2–0.3 eV, которое при температуре 1000 К должно лежать в интервале 2.0–2.4 eV.

## Теория вторично-эмиссионных свойств оксида

Величину максимального КВЭЭ оксида  $\sigma_m$  в соответствии с известной моделью Дайона [7,8] можно представить в виде

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

где  $B$  — вероятность выхода вторичных электронов в вакуум,  $\xi$  — 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,  $\rho$  — 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  $E_p$  [7]

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

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  $B$  будет зависеть от температуры и концентрации кислородных вакансий, а величины  $\xi$  и  $\alpha$  — от указанных параметров, а также от характера зонной структуры оксида, прежде всего от ширины запрещенной зоны оксида и электронной концентрации в валентной зоне.

Вторичные электроны в оксидах образуются прежде всего при возбуждении первичными электронами электронов валентной зоны. Поэтому в первом приближении для оксидов, являющихся диэлектриками с широкой запрещенной зоной, величина  $\xi$  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,  $\chi$  — величина электронного сродства оксида,  $V$  — величина искривления энергетических зон вблизи поверхности оксида.

Энергетическое распределение возбужденных вторичных электронов в твердом теле в первом приближении подчиняется обратному степенному закону  $S(E) \propto E^{-m}$ , при этом  $m \cong 2$  [9]. 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

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

Длина свободного пробега вторичных электронов  $\lambda$  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  $\lambda_0$  — длина свободного пробега относительно рассеяния на электронах оксида, прежде всего на электронах валентной зоны,  $\lambda_T$  — длина свободного пробега относительно рассеяния на фонах,  $\lambda_D$  — длина свободного пробега относительно рассеяния на ионизированных кислородных вакансиях.

С учетом вышеизложенного в общем случае величину максимального КВЭЭ оксида можно представить в виде

$$\sigma_m = A \frac{1}{(\chi + V)} \frac{1}{(E_g + \chi + V)} \frac{1}{\left( \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_T} + \frac{1}{\lambda_D} \right)^{0.74}}, \quad (13)$$

где  $A$  — константа, в соответствии с (8) зависящая от плотности вещества  $A \propto (\rho)^{0.74}$ .

В соответствии с [10] величину  $\lambda_T$  для оксидов можно записать в виде

$$\lambda_T = \frac{\beta}{(2n_v + 1)^{1/2}}, \quad (14)$$

где величина  $n_v$  и температура Дебая  $T_D$  равны

$$n_v = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1, \quad \frac{h\nu}{k} = T_D. \quad (15)$$

В соответствии с [11] величину  $\lambda_D$  можно представить в виде

$$\lambda_D = \frac{4}{\pi N_{D+}^{1/3}}, \quad (16)$$

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

$$N_{D+} = \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right), \quad N_C = 2 \cdot \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad (17)$$

где  $\Delta E_g$  — „глубина“ донорного уровня кислородных вакансий относительно дна зоны проводимости, равная для оксида бария 1.8 eV.

Величина искривления энергетических зон у поверхности оксида, обусловленная локализованным на поверхности оксида зарядом поверхностных кислородных вакансий, в соответствии с [11] может быть определена из уравнения

$$2\epsilon\epsilon_0 kT \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{v}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{v}{kT}\right) - 2 \right] = \left[ \frac{eN_S}{1 + \sqrt{\frac{2N_C}{N_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_g - 2V}{kT}\right)}} \right]^2, \quad (18)$$

где  $N_D$  — концентрация кислородных вакансий в объеме оксида,  $N_S$  — концентрация вакансий на поверхности оксида,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость оксида,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $V$  — величина искривления энергетических зон у поверхности,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $m$  — масса электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка. При этом объемная  $N_D$  и поверхностная  $N_S$  концентрации вакансий связаны соотношением, полученным с использованием методов теории абсолютных скоростей реакций [11]

$$N_S = N_{SO} \exp\left(-\frac{E_4 - E_1}{kT}\right) + dN_D \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \quad (19)$$

где  $N_{SO}$  — поверхностная плотность атомов в оксиде,  $d$  — параметр кристаллической решетки оксида,  $E_1$  — энергия активации перехода атома кислорода из второго монослоя в вакансию в первом монослое,  $E_2$  — энергия активации перехода атома кислорода из первого монослоя в вакансию во втором монослое,  $E_4$  — энергия активации перехода атома кислорода из первого монослоя в адсорбированное состояние на поверхности оксида.

## Расчет КВЭЭ оксида бария

Для определения зависимости КВЭЭ оксида бария от температуры и концентрации кислородных вакансий необходимы значения параметров  $\beta$ ,  $\lambda_0$  и нормировочного множителя  $A$ , входящих в выражение (13). Так как данные параметры для оксида бария экспериментально не определены, их можно найти из сопоставления электронной структуры оксида бария и оксида магния 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 [10].

Действительно, MgO характеризуется плотной кристаллической структурой, в которой затруднено формирование точечных дефектов [12], поэтому для оксида магния для величины искривления энергетических зон можно положить  $V(300 \text{ К}) = V(1000 \text{ К}) = 0$  и величиной  $\lambda_D$  в соотношении (12) можно пренебречь, если в MgO специально не созданы дефекты точечного типа, например кислородные вакансии.

Валентные зоны MgO и BaO одинаковы — на них, соответственно на  $L$ -оболочке и  $O$ -оболочке, находятся по 8 электронов. То есть параметры  $\lambda_0$  в первом приближении для MgO и BaO можно принять равными. Кристаллические структуры MgO и BaO — кубические типа NaCl, но с различающимися параметрами кристаллической решетки [12]. Значения температуры Дебая в соответствии с [13] для оксида магния равна  $T_D(\text{MgO}) = 400 \text{ К}$ , для оксида бария  $T_D(\text{BaO}) = 300 \text{ К}$ . Ширина запрещенной зоны в MgO равна  $E_g = 7.8 \text{ eV}$  [12], в BaO по нашим измерениям  $E_g = 4.7 \text{ eV}$  [14].

Для MgO при температуре  $25^\circ\text{C}$  ( $\approx 300 \text{ К}$ ) величина  $\sigma_m = 7.2$ , а при температуре  $740^\circ\text{C}$  величина  $\sigma_m = 6.3$  [10]. При этом в MgO при температуре  $300 \text{ К}$  и энергии первичных электронов  $E_p = E_{pm}$  длина свободного пробега электронов  $\lambda = 300 \text{ \AA}$ . Величина электронного сродства магния и бария одинакова, поэтому

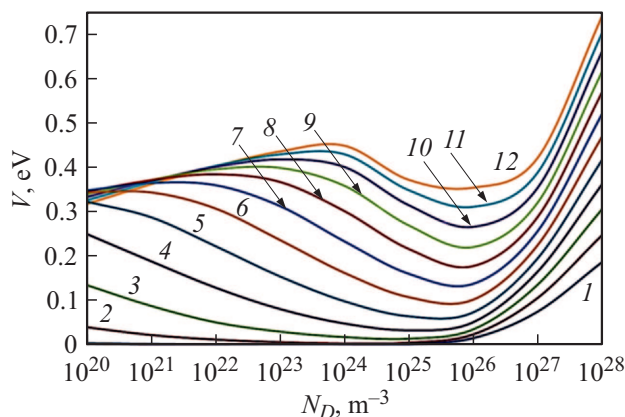
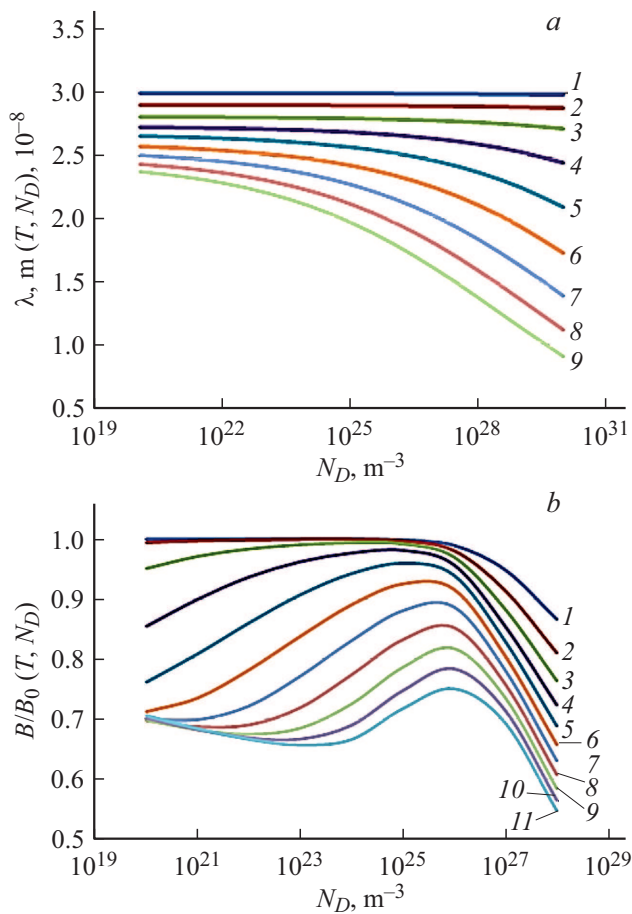


Рис. 3. Зависимость величины искривления энергетических зон BaO от концентрации кислородных вакансий при различных значениях температуры.



**Рис. 4.** Зависимости длины свободного пробега электронов (а) и относительной вероятности выхода вторичных электронов (б) из ВаО от концентрации кислородных вакансий при различных значениях температуры.

для их оксидов — MgO и ВаО — можно положить  $\chi = 0.8 \text{ eV}$  [12,14]. С учетом приведенных выше параметров вторичной электронной эмиссии MgO и на основании соотношений (12), (14) и (15), расчет дает для оксида магния значения параметров  $\beta = 1.43 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ ,  $\lambda_0 = 4.14 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ , которые и могут быть использованы для ВаО.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости величины искривления энергетических зон ВаО от концентрации кислородных вакансий, выполненные с использованием уравнения (18) по методике, предложенной в [15]. Кривые на рис. 3 соответствуют следующим значениям температуры: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700, 5 — 800, 6 — 900, 7 — 1000, 8 — 1100, 9 — 1200, 10 — 1300, 11 — 1400, 12 — 1500 К.

На рис. 4,а приведены результаты расчета длины свободного пробега электронов в ВаО в соответствии с выражением (12), а на рис. 4,б — вероятности выхода вторичных электронов в соответствии с (11) относительно вероятности выхода при температуре  $T = 300 \text{ K}$  и концентрации вакансий  $N_D = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ , которая пример-

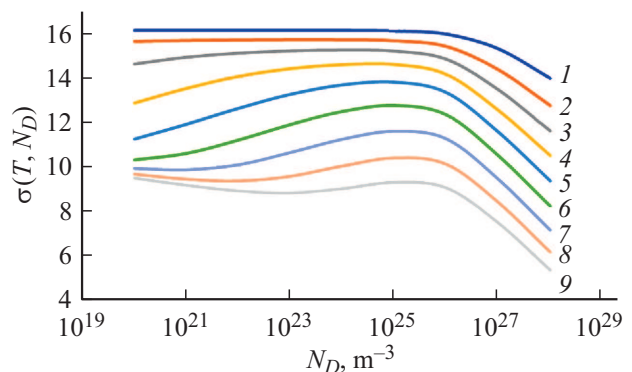
но соответствует равновесной концентрации дефектов Шоттки по кислородным вакансиям, всегда присутствующих в оксиде. На рис. 4,а расчетные кривые соответствуют температуре: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — 800, 7 — 900, 8 — 1000, 9 — 1100 К. На рис. 4,б расчетные кривые соответствуют температуре: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — 800, 7 — 900, 8 — 1000, 9 — 1100, 10 — 1200, 11 — 1300 К.

При нахождении нормировочного параметра А, необходимого для определения зависимости абсолютного значения КВЭЭ оксида бария от температуры и концентрации кислородных вакансий, были учтены приведенные выше параметры вторичной электронной эмиссии MgO и соотношение параметра А (ВаО) для оксида бария и А (MgO) для оксида магния, зависящих от физической плотности оксидов  $\rho$  (MgO) и  $\rho$  (ВаО)

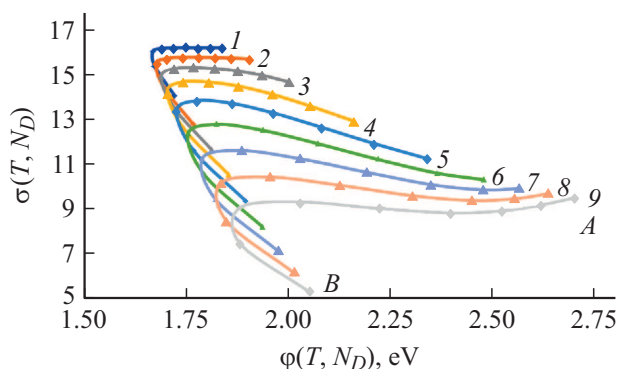
$$A(\text{BaO}) = A(\text{MgO}) \cdot [\rho(\text{BaO})/\rho(\text{MgO})]^{0.74}. \quad (20)$$

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

Кристаллиты оксида бария, формирующиеся в палладий-бариевом катоде, должны обладать определенным сочетанием параметров  $\sigma_m$  и истинного значения величины работы выхода  $\phi_0$ . На рис. 6 приведены расчетные номограммы соотношения между истинной работой выхода оксида бария  $\phi_0$  и величиной максимального КВЭЭ  $\sigma_m$  при фиксированных значениях температуры, но при изменении в оксиде бария концентрации кислородных вакансий. На рис. 6 расчетные кривые соответствуют температуре: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — 800, 7 — 900, 8 — 1000, 9 — 1100 К. Расчетной точке А (правые окончания кривых) на каждой кривой соответствует концентрация вакансий  $1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , расчетной точке В (левые нижние окончания кривых) — концентрация вакансий  $1 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , при этом расчетные точки на кривых отстоят на порядок величины концентрации вакансий.



**Рис. 5.** Зависимости КВЭЭ ВаО от концентрации кислородных вакансий при различных значениях температуры.



**Рис. 6.** Номограммы соотношений КВЭЭ  $\sigma_m$  и истинной работы выхода  $\phi_0$  ВаО от концентрации кислородных вакансий при различных значениях температуры.

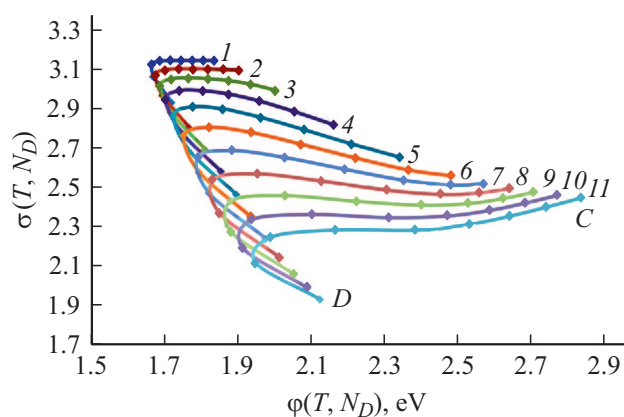
Как видно на рис. 6, в зависимости от температуры и концентрации кислородных вакансий соотношение работы выхода и максимального КВЭЭ оксида бария меняется сложным образом. В интервале температур 600–900 К с ростом концентрации кислородных вакансий работа выхода оксида бария значительно уменьшается, при 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.

### Эмиссионные свойства палладий-бариевого катода

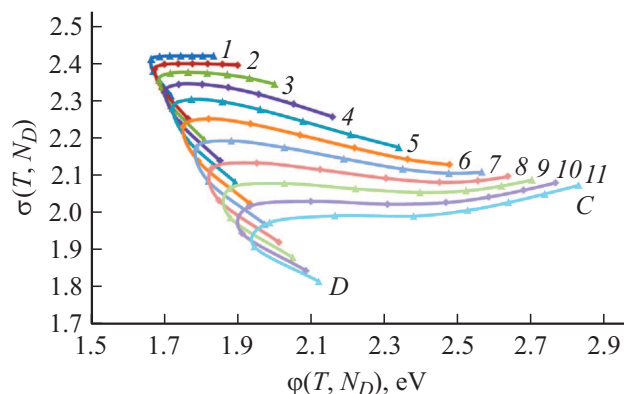
В соответствии с выражениями (3) и (4) измеряемые значения КВЭЭ  $\sigma_m$  и работы выхода  $\phi_0$  палладий-бариевого катода сильно зависят от относительной площади поверхности катода, занятой кристаллитами оксида бария, формирующимися в соответствии с реакциями (1) и (2). На рис. 7 приведены расчетные номограммы соотношения между измеряемой работой выхода оксида бария  $\phi$  и величиной максимального КВЭЭ  $\sigma_m$  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. 8 — номограммы при условии, что кристаллиты оксида бария занимают 5% площади поверхности катода. На рис. 7 и 8 расчетные кривые соответствуют температуре: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — 800, 7 — 900, 8 — 1000, 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.

Анализ результатов, приведенных на рис. 7 и 8, показывает, что, во-первых, рассчитанные значения эмиссионных параметров палладий-бариевого катода лежат в интервале их экспериментальных значений и, во-вторых, эти значения сильно зависят от температуры, а также от концентрации кислородных вакансий в кристаллитах оксида бария и от относительной площади поверхности катода, занятой этими кристаллитами, т. е. от технологии изготовления и активирования катода и его рабочей температуры. При этом параметры  $a$  и  $D$ , входящие в соотношения (3) и (4), и значения которых могут быть оптимизированы на этапе разработки технологии катода, могут быть экспериментально определены с использованием методики, предложенной в работе [16] и основанной на детальном анализе вольт-амперных характеристик материала при измерении параметров термоэмиссии.

Так как палладий-бариевые катоды в электровакуумных магнетронных усилителях и генераторах работают в условиях импульсной обратной электронной бомбарди-



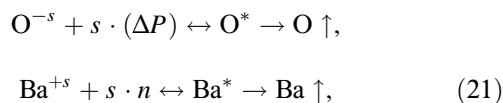
**Рис. 7.** Номограммы соотношений КВЭЭ  $\sigma_m$  и измеряемой работы выхода  $\phi$  палладий-бариевого катода от концентрации кислородных вакансий в ВаО при различных значениях температуры при площади поверхности ВаО, равной 10%.



**Рис. 8.** Номограммы соотношений КВЭЭ  $\sigma_m$  и измеряемой работы выхода  $\phi$  палладий-бариевого катода от концентрации кислородных вакансий в ВаО при различных значениях температуры при площади поверхности ВаО, равной 5%.

ровки поверхности катода (до  $15 \text{ W/cm}^2$ ) и при наличии у поверхности катода импульсной напряженности электрического поля (до  $10 \text{ kV/mm}$ ), то указанные факторы могут приводить к изменению величины КВЭЭ и работы выхода материала катода, сформированных на этапе его активирования, в результате действия двух физических факторов.

Во-первых, под действием обратной электронной бомбардировки может существенно измениться скорость испарения атомов кислорода и атомов бария из кристаллитов оксида бария, что приведет к изменению концентрации кислородных вакансий и соответственно изменению эмиссионных свойств кристаллитов оксида бария. Действительно, оксид бария, содержащий кислородные вакансии, является полупроводником  $n$ -типа, поэтому для концентрации электронов  $n$  и дырок  $p$  выполняется соотношение  $n \gg p$ . При электронной бомбардировке поверхности оксида в нем генерируются электронно-дырочные пары с концентрацией  $\Delta n = \Delta p \gg p$ , при этом величины  $\Delta n$  и  $\Delta p$  зависят от плотности тока и энергии электронов, бомбардирующих поверхность, дрейфовой подвижности электронов и дырок, скорости их рекомбинации, температуры и ряда других параметров. Так как испарение атомов кислорода и атомов бария из ВаО протекает по квазихимическим реакциям



где  $\text{O}^*$  и  $\text{Ba}^*$  — нейтральные атомы кислорода и бария на поверхности оксида,  $s$  — эффективный заряд ионов в оксиде бария, равный  $s = 1.6e$ , то из (21) следует, что под действием электронной бомбардировки скорость испарения атомов кислорода из оксида по сравнению со скоростью термического испарения существенно возрастает, в то время как скорость испарения атомов бария практически не изменится. То есть данное физическое явление сопровождается ростом концентрации кислородных вакансий у поверхности кристаллитов оксида бария. Детально теория неконгруэнтного испарения компонентов оксидов под действием электронной бомбардировки дана в работе [17].

Во-вторых, под действием электрического поля у поверхности оксида, которое проникает в полупроводник  $n$ -типа, имеет место дрейф и диффузия кислородных вакансий, что будет сопровождаться уменьшением концентрации кислородных вакансий у поверхности оксида. Кинетика изменения концентрации вакансий будет определяться толщиной кристаллитов оксида бария, температурой, коэффициентом диффузии и дрейфовой подвижностью атомов кислорода по кислородным вакансиям. Детально теория данного физического явления и методика экспериментального измерения толщины кристаллитов оксида бария и параметров диффузии и дрейфовой подвижности кислородных вакансий в оксиде дана в работе [18].

В целом влияние процессов неконгруэнтного термического испарения компонентов оксида бария, испарения компонентов под действием электронной бомбардировки и электрического поля, процессов межфазного взаимодействия в материале катода, взаимодействия материала катода с остаточной газовой средой СВЧ прибора на его эмиссионные свойства может быть учтено на основе кинетического подхода и с использованием кинетического уравнения, предложенных в работе [11].

## Заключение

1. Вторично-эмиссионные и термоэмиссионные свойства палладий-бариевых катодных материалов в основном определяются кристаллитами оксида бария, содержащими кислородные вакансии, которые формируются на поверхности материала в процессе активирования катода прогревом в вакууме. При этом расчетные значения величины максимального КВЭЭ и величины работы выхода кристаллитов оксида бария в зависимости от температуры и концентрации кислородных вакансий в оксиде бария лежат в интервале  $\sigma_m = 5-16$ ,  $\varphi = 1.65-2.75 \text{ eV}$ .

2. Измеряемые эмиссионные параметры палладий-бариевого катода в электровакуумном СВЧ приборе магнетронного типа будут определяться их значениями на этапе активирования катода, а также величиной относительной площади поверхности катода, занятой кристаллитами оксида бария, и могут лежать в интервале  $\sigma_m = 1.8-3.1$ ,  $\varphi = 1.7-2.9 \text{ eV}$ .

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.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Ли И.П. // Электроника. Наука. Технологии. Бизнес. 2018. № 5. С. 144–151.
- [2] Коржавый А.П. // Электронная промышленность. 1986. Вып. 3(151). С. 48–49.
- [3] Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2013. Вып. 4(519). С. 187–190.
- [4] Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2011. Вып. 1(509). С. 5–25.

- [5] Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Москаленко С.О. // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 5. С. 771–780. [Kapustin V.I., Li I.P., Shumanov A.V., Moskalenko S.O. // Tech. Phys. 2019. Vol. 64. N 5. P. 460–466.]
- [6] Савицкий Е.М., Буров И.В., Пирогова С.В., Литвак Л.Н. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 294 с.
- [7] Dionne G. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 5361–5365.
- [8] Dionne G. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P. 3347–3351.
- [9] Koshikawa T., Shimizu R.J. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1974. N 7. P. 1303–1315.
- [10] Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 408 с.
- [11] Капустин В.И. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
- [12] Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 240 с.
- [13] Абрамов М.А., Аляев В.А. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 10. С. 50–51.
- [14] Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В., Лебединский Ю.Ю., Заблоцкий А.В. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 105–115. [Kapustin V.I., Li I.P., Shumanov A.V., Lebedinskii Yu.Yu., Zablotskii A.V. // Tech. Phys. 2017. Vol. 62. N 1. P. 116–126.]
- [15] Капустин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т. 55. № 12. С. 2455–2458.
- [16] Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 472–478. [Kapustin V.I., Li I.P., Shumanov A.V. // Tech. Phys. 2018. Vol. 63. N 3. P. 460–466.]
- [17] Капустин В.И., Марин В.П. // Радиотехника и электроника. 1983. № 6. С. 1159–1162.
- [18] Капустин В.И., Ли И.П., Шуманов А.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 12. С. 12–20 [Kapustin V.I., Li I.P., Shumanov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2017. Vol. 43. N 10. P. 875–878.]