

Влияние адсорбции бария на работу выхода гафниевых сеток катодно-сеточного узла

© О.Е. Глухова,^{1,2,3} Д.А. Колосов,^{1,3} В.И. Шестеркин,³ Т.М. Крачковская,³ С.Д. Журавлев,³ Р.Ю. Богачев³

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119048 Москва, Россия

³Научно-производственное предприятие „Алмаз“, 410033 Саратов, Россия
e-mail: kolosovda@bk.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2024 г.

В окончательной редакции 26 июля 2024 г.

Принято к публикации 31 июля 2024 г.

Проведено исследование взаимодействия атомов бария с поверхностью сетки из гафния, расположенной вблизи эмитирующей поверхности металлопористого катода. С помощью рентгенофазового анализа установлен тип кристаллической решетки и структура поверхности гафния, применяемого в качестве материала сеточных структур в катодно-сеточных узлах электровакуумных приборов. Методом функционала плотности с применением молекулярной динамики исследован процесс адсорбции атомов бария на поверхности гафния при рабочей температуре катода — 1080°C. Установлено, что первые адсорбирующиеся слои атомов бария внедряются в кристаллическую решетку гафния и повышают работу выхода электронов. После насыщения приповерхностного слоя гафния атомы бария накапливаются на поверхности, образуя кристаллическую пленку. В процессе ее образования работа выхода пленки снижается и, начиная с двадцатого слоя, стабилизируется на значении работы выхода бария.

Ключевые слова: теория функционала плотности, десорбция, адсорбция, молекулярно-динамическое моделирование, термокатод, сеточные электроды.

DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58871.200-24

Введение

Низковольтное управление током электронного пучка в импульсных электровакуумных приборах осуществляются с помощью одинарных (перехватывающих ток) или двойных (не перехватывающих ток) сеточных структур [1]. В двойных структурах теньевая сетка размещена между эмитирующей поверхностью катода и управляющей сеткой так, что ее перемычки экранируют перемычки управляющей сетки от прямого перехвата тока катода. Одним из главных требований, предъявляемых к сеточным структурам, является низкое значение термоэлектронной эмиссии с разогретых до высокой температуры сеток. Материал для их изготовления должен обладать высокими антиэмиссионными свойствами, которые могут быть достигнуты за счет большой работы выхода и химической инертности [2]. В рабочем режиме прибора сеточные структуры находятся в парах продуктов испарения с поверхности пропитанного активным веществом металлопористого катода (МПК), например, алюмосиликатом бария-кальция с соотношением $3\text{BaO}:0.5\text{CaO}:0.5\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3$. Диапазон температур эмитирующей поверхности МПК в процессе всех технологических операций прибора находится в пределах 1080–1150°C, при которых одновременно происходят процессы адсорбции активного вещества на поверхность

перемычек сеток и его десорбции. Десорбция возрастает с увеличением температуры и зависит от энергии связи сорбата с сорбентом. В диапазоне температур 500–600°C при вакууме $\sim 10^{-7}$ Torr адсорбированные при более низких температурах молекулы полностью десорбируются. Адсорбированные атомы и молекулы при более высокой температуре могут образовывать устойчивые химические связи с поверхностью, проникать внутрь материала. В этой связи выбор материала сеток с высокими значениями работы выхода и температуры плавления не является необходимым и достаточным условием их использования с целью снижения паразитной термоэмиссионной эмиссии. Так, например, выбор сеток из гафния с работой выхода электронов 3.5 eV обоснован тем, что в парах продуктов испарения МПК при температуре 800°C ток термоэлектронной эмиссии с сеток из этого материала примерно в 28 раз меньше, чем ток термоэлектронной эмиссии с сеток из молибдена с работой выхода 4.5 eV [2,3].

С целью снижения работы выхода и скорости испарения активного вещества с поверхности МПК его эмитирующая поверхность покрывается композиционной пленкой Os–Ir–Al толщиной $\sim 0.35 \mu\text{m}$. Основными продуктами испарения МПК являются восстановленный при химическом взаимодействии окиси бария с вольфрамовой губкой Ва [4] и ВаО в соотношениях $\sim 90\%$ и

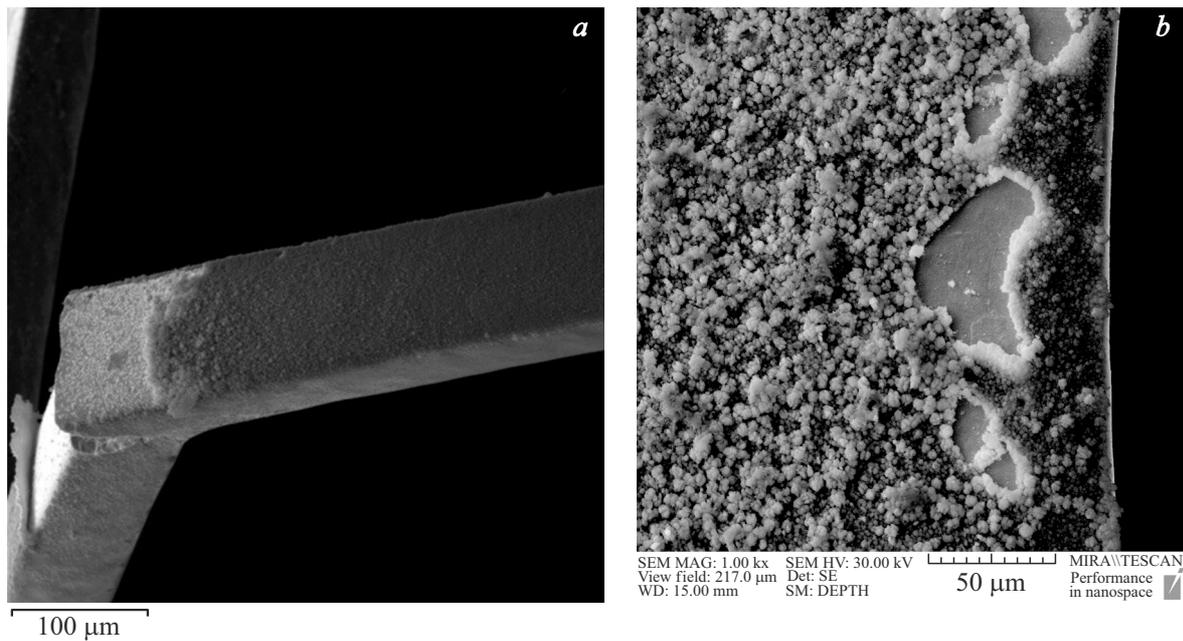


Рис. 1. Отделившаяся от перемычки теневой сетки пленка активного вещества (*a*) и участок периферии теневой сетки (*b*).

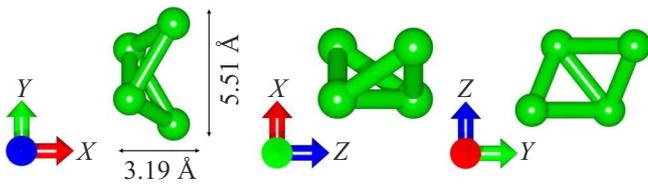
~ 9% соответственно. Такое соотношение обусловлено разницей их температур плавления: для Ва ~ 730°C и для ВаО ~ 1930°C [5]. Анализ химического состава поверхности сеток, извлеченных из приборов после 100 h наработки, показал, что поверхность перемычек теневой сетки (сетка, обращенная к эмитирующей поверхности катода) покрыта пленкой толщиной до 0.3–0.5 μm, состоящей из 46% бария и 7.3% кальция. Данное соотношение указанных элементов соответствует их процентному содержанию в алюмосиликате. Возможно, низкое содержание кальция на сетке обусловлено его более высокой температурой плавления ~ 840°C, что на 140°C больше, чем у бария. Температура управляющей сетки при температуре катода 1080°C составляет ~ 780°C, что больше температуры плавления бария. Осмий и иридий на поверхности сеток не обнаружены вследствие высокой температуры плавления данных элементов (3033 и 2465°C соответственно).

Таким образом, ток термоэлектронной эмиссии с Hf-сеток определяется работой выхода поверхности с адсорбированными на ней продуктами испарения с МПК. При анализе термоэлектронной эмиссии с сетки и поиске способа ее снижения необходимо знать не только химический состав и процентное содержание адсорбированных на ее поверхность элементов, но и энергию связи отдельных атомов и атомных слоев, осевших на сетку за время работы катода, а также их влияние на работу выхода электронов сетки. Поскольку 90% испарившегося с поверхности катода активного вещества составляет барий, в настоящей работе исследовался механизм взаимодействия бария с поверхностью чистого гафния при высоких значениях температуры 800–1300°C, а также механизмы адсорбции и десорбции

бария. Применяемый для изготовления сеток листовой гафний имеет в основном гексагональную структуру кристаллической решетки (частично триклинную), поэтому расчеты проводились для гексагональной решетки.

1. Химический состав адсорбированного на сетке активного вещества

Установлено, что обращенная к катоду и боковая поверхности перемычек теневой сетки покрыты однородной пленкой активного вещества, состоящей из бария и кальция с усредненным по поверхности сетки массовым содержанием 40 и 6% соответственно. Большую часть продуктов испарения с катода (90%) составляет барий, поэтому моделирование проводится только для этого элемента. В месте излома перемычки видна отделившаяся от поверхности пленка адсорбированного вещества толщиной до 0.35 μm. На периферии за пределами радиальных перемычек пленка имела неоднородную, рыхлую структуру (рис. 1, *b*). На поверхности теневой сетки, обращенной в сторону анода, обнаружено незначительное количество бария (~ 0.7%) и кальция (~ 0.2%). На поверхности перемычек управляющей сетки, обращенной в сторону катода, обнаружено незначительное количество бария (0.23%) и кальция (0.21%). На обратной стороне управляющей сетки, обращенной в сторону анода, не зарегистрированы ни барий, ни кальций.

Рис. 2. Кристаллическая структура α -Hf.

2. Рентгенофазовый анализ кристаллической решетки гафния

Рентгенофазовый анализ гафниевой заготовки сетки осуществлялся с применением многофункционального рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т с программным обеспечением производителя (АО „ИЦ „Буревестник“, Россия), с базой данных PDF-2 версии 2.2102 (International Centre for Diffraction Data, США, 2021 года) [6] и Crystallography Open Database [7]. Для уточнения параметров структуры основной и примесной фаз методом Ритвельда анализировался полный профиль рентгеновских дифрактограмм с применением пакета программ FullProf Suite [8]. Варьируемыми параметрами являлись: фактор масштаба, коэффициенты аппроксимирующего фон уравнения, сдвиг нуля, параметры кристаллических структур, содержание фаз, профильные параметры, параметры текстуры для основной фазы.

Определено, что кристаллическая фаза для исследованных образцов — текстурированный гексагональный гафний (α -Hf), элементарная ячейка которого показана на рис. 2. Там же указаны и размеры ячейки. Также установлено, что поверхность гафния характеризуется индексом Миллера (002).

3. Методика расчета

Атомистическая структура и электронные свойства в настоящей работе исследовались с помощью теории функционала плотности (DFT) с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) Пердю—Берка—Эрнзергофа (PBE), реализованного в пакете программ SIESTA 4.1.5 [9,10]. Для получения равновесной конфигурации кристаллических ячеек (суперъячеек) проводилась оптимизация (геометрическая релаксация) путем решения минимаксной задачи, с целью выявления глобального минимума полной энергии путем варьирования координат всех атомов и длин векторов трансляций. Использовался базисный набор расщепленных валентных орбиталей ДЗП (двойная дзета-поляризация) с поляризационными функциями. Для построения сетки k -точек и разбиения обратного пространства была применена схема Монхорст—Пака. Атомная структура оптимизировалась с точностью 0.04 eV/\AA для межатомных сил, и с точностью 10^{-5} eV по полной энергии. Поиск глобального минимума полной энергии про-

водился с применением схемы Бройдена—Пулея. Первая зона Бриллюэна описывалась сеткой $10 \times 4 \times 1$. Отсечка реальной пространственной сетки во всех расчетах была выбрана равной 600 Ry , что соответствует разрешению порядка 0.06 \AA^3 . Все расчеты электронной структуры и работы выхода электронов проводились с предварительной оптимизацией кристаллической ячейки, что по времени занимало от нескольких часов до нескольких дней. Распределение плотности электронного заряда по атомам определялось в соответствии с анализом населенностей Малликена. Моделирование исследуемой системы при различных значениях температуры осуществлялось с помощью метода квантовой молекулярной динамики Борна—Оппенгеймера. В рамках этого метода рассчитывались траектории всех атомов в течение заданного промежутка времени с временным шагом 0.1 fs .

Расчет работы выхода электронов, эмитированных поверхностью квази-2D-образца в вакуум, проводился по формуле

$$\Phi = E_{vac} - E_F, \quad (1)$$

где E_{vac} — энергия электрона, покинувшего твердотельную структуру и находящегося в вакууме, вблизи поверхности этой структуры; E_F — энергия Ферми твердотельной структуры. Расчету энергетического барьера для выхода электрона в вакуум и расчету энергии электрона в вакууме, в непосредственной близости от поверхности, посвящен целый ряд работ. В настоящей работе были рассчитаны значения E_F и E_{vac} для исследуемых структур. Важным моментом в подобных расчетах являлось определение энергии электрона E_{vac} , покинувшего структуру и при этом находящегося в непосредственной близости от поверхности. Расчету этой энергии предшествовал расчет, в рамках самосогласованного поля, профиля потенциальной энергии (или потенциала) $V_{SCF}(z)$ электрона, как бы „двигającegoся“ из кристаллической решетки квази-2D-образца в вакуум, проходя на своем пути атомные плоскости. Здесь z означает направление по оси, перпендикулярной поверхности исследуемого образца. Для определения положения центральной точки отсчета потенциала $V_{SCF}(z)$ по оси Z применялось усреднение:

$$V_{SCF}(z) = \frac{1}{d} \int_{z-d/2}^{z+d/2} V_{SCF}(z') dz', \quad (2)$$

где d — толщина квази-2D-образца. Потенциал $V_{SCF}(z)$ являлся решением электростатического уравнения Пуассона для самосогласованного поля с учетом вклада всех ионных остовов атомной решетки. В пределах каждой атомной плоскости при данной координате z проводилось усреднение потенциала $V_{SCF}(z)$ по всем атомам суперъячейки этой плоскости. Величина межплоскостного потенциала усреднялась вдоль z .

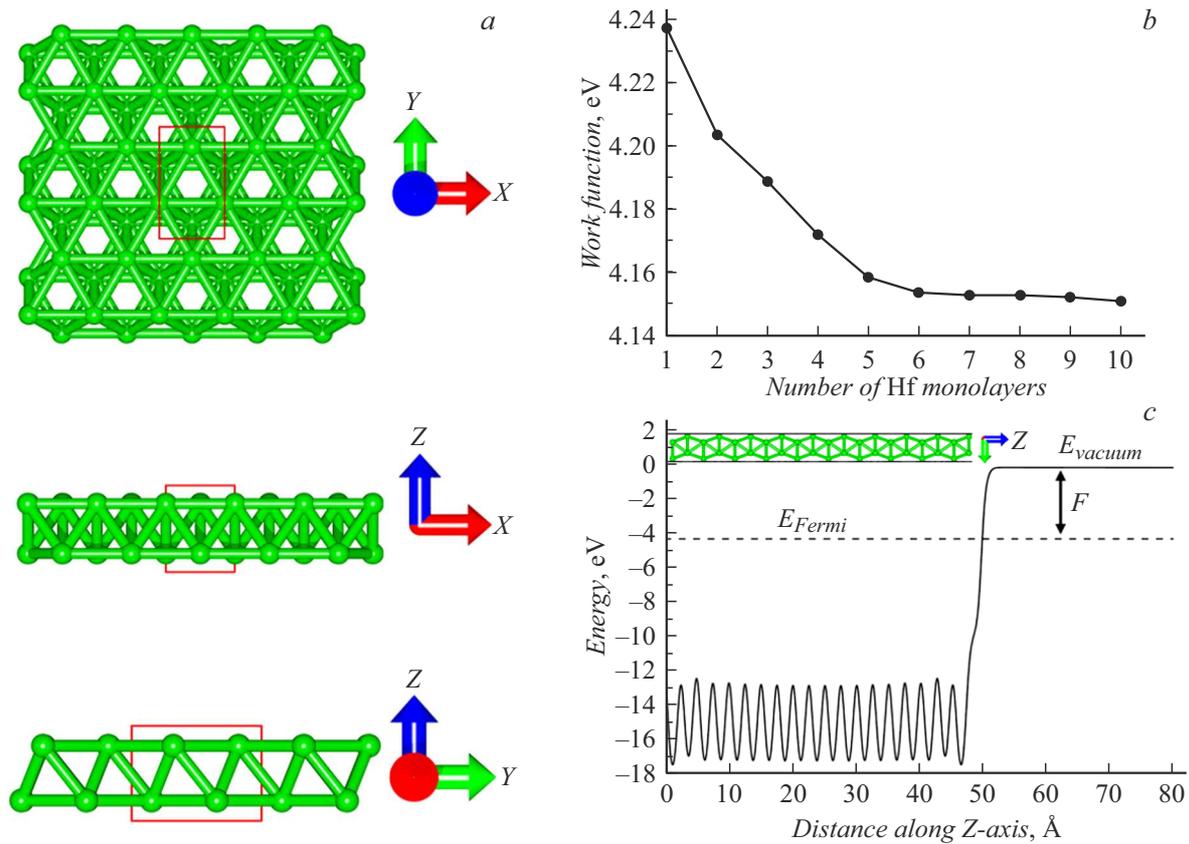


Рис. 3. Элементарная ячейка гексагонального гафния (а), работа выхода слоистого гексагонального гафния (b) и профиль изменения энергии E_{vac} для десятислойной пленки (c).

4. Результаты

4.1. Работа выхода и энергия взаимодействия

В первую очередь была установлена оптимальная толщина пленки гафния, т.е. оптимальное количество слоев, каждый из которых — элементарная ячейка. Оптимальность определялась соответствием основных эмиссионных параметров квази-2D-структуры аналогичным параметрам объемных образцов, что обеспечивало физическую корректность результатов исследований, проводимых для квази-2D-структур. Итак, были построены 10 суперъячеек с количеством элементарных ячеек от 1-й до 10-й (по высоте — по оси Z), проведена их оптимизация, рассчитаны энергия Ферми E_F , энергия электрона в вакууме E_{vac} и работа выхода. На рис. 3, а показана элементарная ячейка, а также фрагмент монослоя в трех ракурсах. Длина связи Hf–Hf в монослое составила 3.2 Å, толщина — 2.4 Å. Векторы трансляции по осям X и Y составляют 3.191 и 5.531 Å соответственно. Рассчитанные значения работы выхода при температуре 300 К для слоистых пленок представлены на рис. 3, b, из которого следует уменьшение работы выхода с ~ 4.24 до 4.15 eV по мере увеличения количества слоев гафния в пленке.

Величина работы выхода быстро уменьшается по мере увеличения количества слоев, достигая насыщения. В данном случае насыщение наступает, начиная с шестого слоя гафния. Как было показано выше, работа выхода складывается из двух энергетических величин — энергии Ферми E_F и энергии электрона E_{vac} покинувшего структуру. На рис. 3c показан профиль изменения энергии E_{vac} для десятислойной пленки. Эта энергия — энергия электрона, движущегося через атомные плоскости в вакуум. Энергия электрона при этом уменьшается в каждой атомной плоскости, затем несколько увеличивается в межплоскостном пространстве, т.е. совершает колебания. В случае преодоления последнего атомного слоя энергия резко возрастает до значения, близкого к нулевому. На рис. 3, c показано, что энергия E_{vac} — ненулевая и меньше нуля на несколько десятых электронвольт. Энергия Ферми при увеличении количества слоев уменьшается с -4.15 до -4.37 eV, энергия электрона в вакууме также уменьшается с -0.01 до -0.217 eV.

В связи с вычислительной сложностью расчетов, в качестве основной суперъячейки для исследования адсорбции бария был выбран случай пяти слоев гафния — именно с этого слоя изменение работы выхода гафния существенно не изменяется.

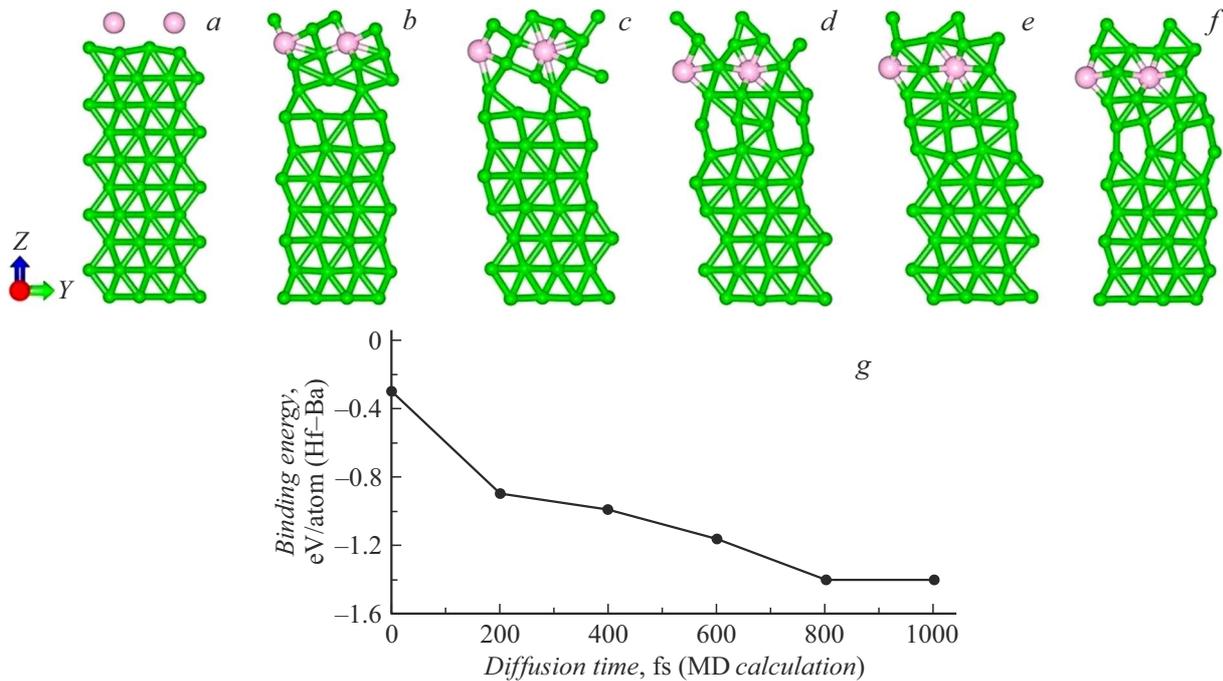


Рис. 4. Мгновенные снимки расчета МД. Энергии связи первого слоя бария при нулевом шаге МД (*a*), после 200 fs от начала расчета МД (*b*), 400 fs от начала расчета МД (*c*), 600 fs от начала расчета МД (*d*), 800 fs от начала расчета МД (*e*), 1000 fs от начала расчета МД (*f*) и график изменения энергии связи Ва–Hf в процессе диффузии бария в кристаллическую решетку гафния (*g*).

4.2. Адсорбция бария на поверхность гексагонального гафния

Исследование процесса адсорбции бария проводилось с помощью квантовой молекулярной динамики (МД, MD) методом отжига (Anneal) в программе SIESTA 4.1.5. Температура во время расчета поддерживалась на уровне 800°С. Первая зона Бриллюэна описывалась сеткой с разбиением Монхорст–Пака $10 \times 4 \times 1$. Время отжига — 1000 fs с шагом 0.1 fs. Посадка каждого слоя бария происходила в два этапа:

- 1) посадка атомов бария с дальнейшей релаксацией;
- 2) по окончании процесса релаксации запуск МД в режиме отжига.

Расчет величины работы выхода осуществлялся уже после расчета МД. На рис. 4, *a–f* представлены мгновенные снимки расчета МД и диффузии атомов бария в глубь решетки гексагонального гафния. На рис. 4, *g* — график изменения энергии связи системы Hf/Ba в процессе диффузии бария в кристаллическую решетку гафния. Расчет энергии связи производился согласно следующей формуле:

$$E_{\text{connect Hf+Ba}} = E_{\text{Hf+Ba}} - (E_{\text{Hf}} + E_{\text{Ba}})/n_{\text{Hf+Ba}}, \quad (3)$$

где $E_{\text{Hf+Ba}}$ — величина полной энергии структуры Hf + Ba (рис. 4, *a–f*), E_{Hf} — полная энергия чистой пленки гафния (без атомов бария), E_{Ba} — полная энергия одного атома бария, $n_{\text{Hf+Ba}}$ — сумма атомов гафния и бария в суперъячейке. Стоит отметить, что суперъячейка на рис. 4, *a–f* была транслирована по оси *Y*

для лучшей визуализации. Расчет проводился для пяти-слойной суперъячейки гафния с посадкой одного атома бария (21 атом в системе), т. е. производится расчет для ячейки с пятью слоями гафния и одним атомом бария. Зеленым цветом обозначены атомы гафния, розовым — бария.

Как видно из расчета МД, начиная с 200 fs атомы бария диффундируют вглубь решетки гафния, изменяя ее кристаллическую структуру на поверхности. Глубина проникновения после 600 fs существенно не изменилась и составляет около 5 Å. Энергия связи бария с гафнием на нулевом шаге МД составила -0.29 eV/atom (Hf–Ba), но далее существенно увеличилась до величины -1.4 eV/atom (Hf–Ba), что говорит об энергетически выгодном процессе диффузии в данной системе. Дальнейшая диффузия бария вглубь кристалла не происходила из-за нижних слоев гафния — за все время МД позиции нижних слоев гафния остались практически без изменений. Стоит отметить, что, согласно экспериментальной работе [5], глубина проникновения бария в кристаллическую решетку гафния составляет несколько десятков нанометров. При толщине гафниевой сетки несколько сотен и тысяч микрон нанометровые дефекты на ее поверхности не оказывают существенного влияния на прочностные свойства сетки.

На рис. 5 представлена картина перераспределения заряда по атомам суперъячейки для случаев 0 и 1000 fs МД расчета.

Согласно шкале электроотрицательности Полинга, барий имеет величину электроотрицательности 0.89,

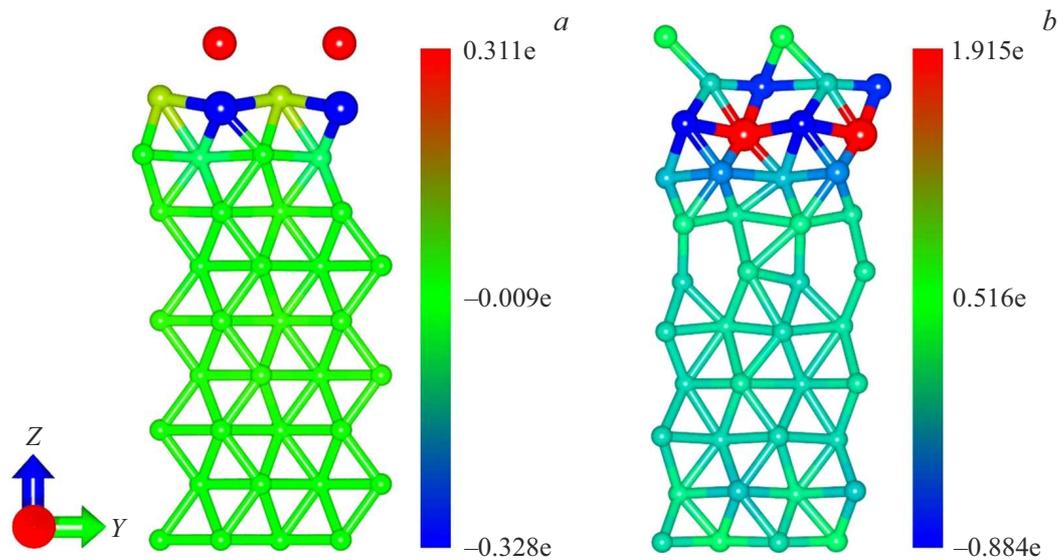


Рис. 5. Картина перераспределения заряда между атомами бария и графния при нулевом шаге МД (а), и после 1000 fs (b).

графний — равную 1.3 [11,12], что позволяет графнию принять часть заряда с атома бария. На рис. 5 можно наблюдать следующее: на начальном этапе МД (нулевой шаг) атом бария передал 0.311 электрона кристаллу графния, став положительно заряженным ионом. Под величиной передачи 0.311 электрона не подразумевается „деление“ электрона, а имеет место перераспределение электронных облаков системы Ва–Нf в сторону увеличения электронной плотности графния за счет электронной плотности бария. Также стоит сказать, что вся систем Ва–Нf электронейтральна. Вернемся к случаю диффузии бария в решетку графния (рис. 4, а–f): атомные радиусы атомов графния и бария довольно сильно различаются: 224 pm для бария и 159 pm для графния, что предполагает довольно слабую диффузию бария за счет значительного отличия радиусов атомов. Однако, как видно на рис. 5, при взаимодействии бария с графнием происходит существенная передача заряда, и чем она больше, тем глубже проникает атом бария в решетку графния. Причина снижения диффузионного барьера заключается в уменьшении радиуса атома бария за счет его перехода в статус „положительный ион бария“. Согласно источнику [13], эмпирический кристаллический радиус Полинга (Pauling Empirical Crystal Radius) для иона бария +2 составляет 135 pm, что довольно близко к радиусу атома графния. Стоит сказать, что верхние слои графния также перешли в состояние ионов, однако избыточный отрицательный заряд перераспределяется на всю кристаллическую решетку.

Далее в рамках исследования процесса диффузии атомов бария в кристаллическую решетку квази-2D-графния были проведены МД-исследования с последовательным увеличением количества слоев бария на поверхности гексагонального графния. Была произведена посадка трид-

цати слоев бария на поверхность графния. На рис. 6 показаны случаи 5, 6, 7, 10, 15 и 30 слоев бария.

С увеличением количества атомов бария на поверхности квази-2D-графния наблюдалось постепенное формирование кристалла бария. Рис. 6, а–с иллюстрируют процесс образования кристалла бария на поверхности кристалла графния. Можно видеть, что атомы бария диффундируют только до определенной глубины слоев графния, таким образом демонстрируя определенное „насыщение“ пленки графния атомами бария. Явление насыщения сопровождалось одновременным погружением атомов бария вглубь графния и наличием атомов графния при этом на поверхности (рис. 6, b). Далее атомы бария прекращают диффундировать в пленку графния, начиная формировать свой собственный кристалл на поверхности (рис. 6, c) пленки. По мере увеличения количества слоев бария на поверхности, атомы графния верхних слоев, в свою очередь, начинают диффундировать в образовавшийся кристалл бария, как показано на рис. 6, d, e. На рис. 6, f представлена расширенная суперячейка с тридцатью слоями бария на поверхности пленки графния. На этом же рисунке можно видеть, что атомы графния проникли лишь в первые несколько слоев бария.

Общее время МД исследования с учетом диффундирования бария в пленку графния составило 30 ps (30 000 fs), для каждого добавленного слоя была рассчитана работа выхода. На рис. 7 представлен полученный график зависимости работы выхода от числа слоев бария в структуре. Работа выхода увеличивается в момент появления первых шести слоев бария, диффундирующих в графний. Фактически формируется новый композитный материал. При этом наличие даже одного–двух слоев графния над барием позволяет увеличить работу выхода с 4.15 до 4.9 eV. С появлением седьмого слоя атомов

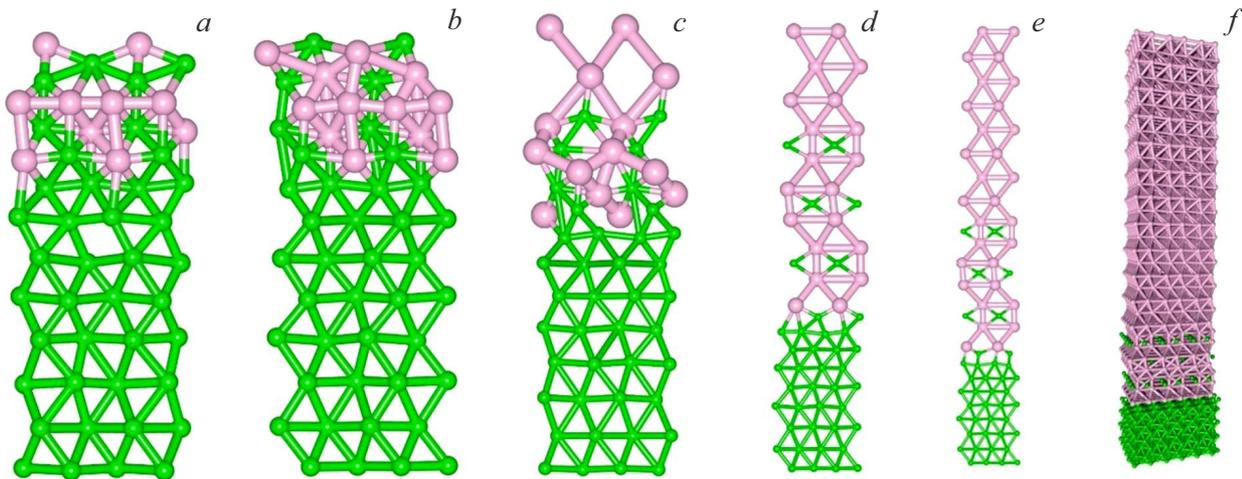


Рис. 6. Посадка пяти (a), шести (b), семи (c), десяти (d), пятнадцати (e) и тридцати (f) слоев атомов бария на поверхность кристалла гафния.

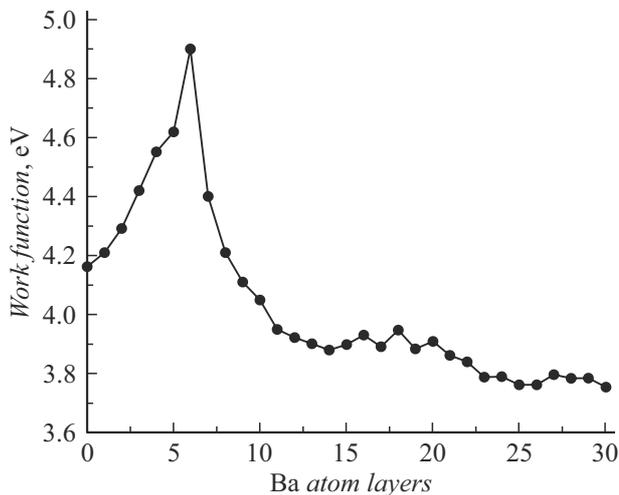


Рис. 7. Зависимость работы выхода от количества слоев бария.

бария работа выхода резко снижается, поскольку теперь она определяется барием. В конечном итоге, с 23-го слоя бария работа выхода структуры выходит на некое плато с величиной около 3.75 eV. Данная величина работы выхода характерна для чистого кристаллического бария (3.74 eV) в рамках выбранного нами базиса DZP, и эта величина достигается при наличии уже двадцати слоев бария на поверхности гафния.

Можно утверждать, что из-за наличия 7–30 слоев композитный материал барий–гафний начинает себя вести, в целом, как кристалл бария, не „чувствуя“ пленки гафния. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, представленными в работе [14], где авторы указывают на эффект диффузии атомов бария в глубь пленки гафния с последующим снижением работы выхода.

4.3. Десорбция бария с поверхности гексагонального гафния

Для десорбции продуктов испарения МПК с поверхности гафния в процессе технологических операций применяется обработка управляющей сетки подачей мощности, т. е. дополнительным разогревом до 1300°C. Для исследования десорбции атомов бария были рассмотрены случаи с семью слоями бария на поверхности гафния и случай чистой кристаллической решетки гафния. В ходе расчетов суперъчейка была расширена по осям X и Y. На рис. 8 представлены варианты десорбции атома бария: из решетки бария, с поверхности решетки бария, с чистой решетки гафния и с чистой решетки гафния в присутствии второго атома бария. Для каждого из рассмотренных случаев была рассчитана энергии связи Ва–Hf методом последовательного отрыва: атом бария с шагом 0.25 Å сдвигался в направлении оси Z в область вакуума, для каждого шага по формуле (3) была рассчитана энергия связи. С позиции энергии расстояние отрыва атома бария составило 5 Å.

На рис. 9 представлены кривые зависимости энергии связи от расстояния до решетки.

За первую точку графиков приняты длины связей Ва–Ва и Hf–Ва. Так, длина связи Ва–Ва в случае десорбции бария из кристаллической решетки бария (рис. 9, a) составляет 4.56 Å. При десорбции атома бария, находящегося на поверхности кристалла бария, длина связи Ва–Ва равна 4.59 Å (рис. 9, b). В то же время длина связи Hf–Ва равна 2.91 Å в случае десорбции атома бария с чистой кристаллической решетки гафния (рис. 9, c) и 2.94 Å в случае десорбции атома бария с чистой кристаллической решетки гафния в присутствии другого атома бария (рис. 9, d). По оси ординат нулевое значение энергии указывает на отсутствие взаимодействия десорбируемого атома с поверхностью.

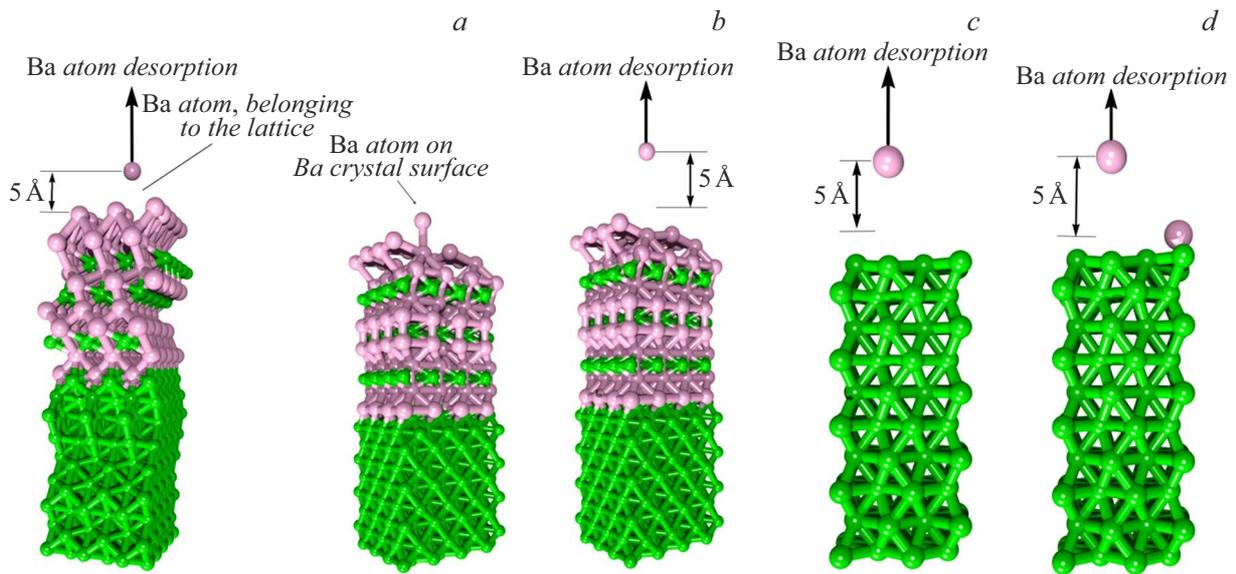


Рис. 8. Десорбция бария из кристаллической решетки бария (а), десорбция атома бария, находящегося на поверхности кристалла бария (b), десорбция атома бария с чистой кристаллической решетки гафния (c) и десорбция атома бария с чистой кристаллической решетки гафния в присутствии другого атома бария (d).

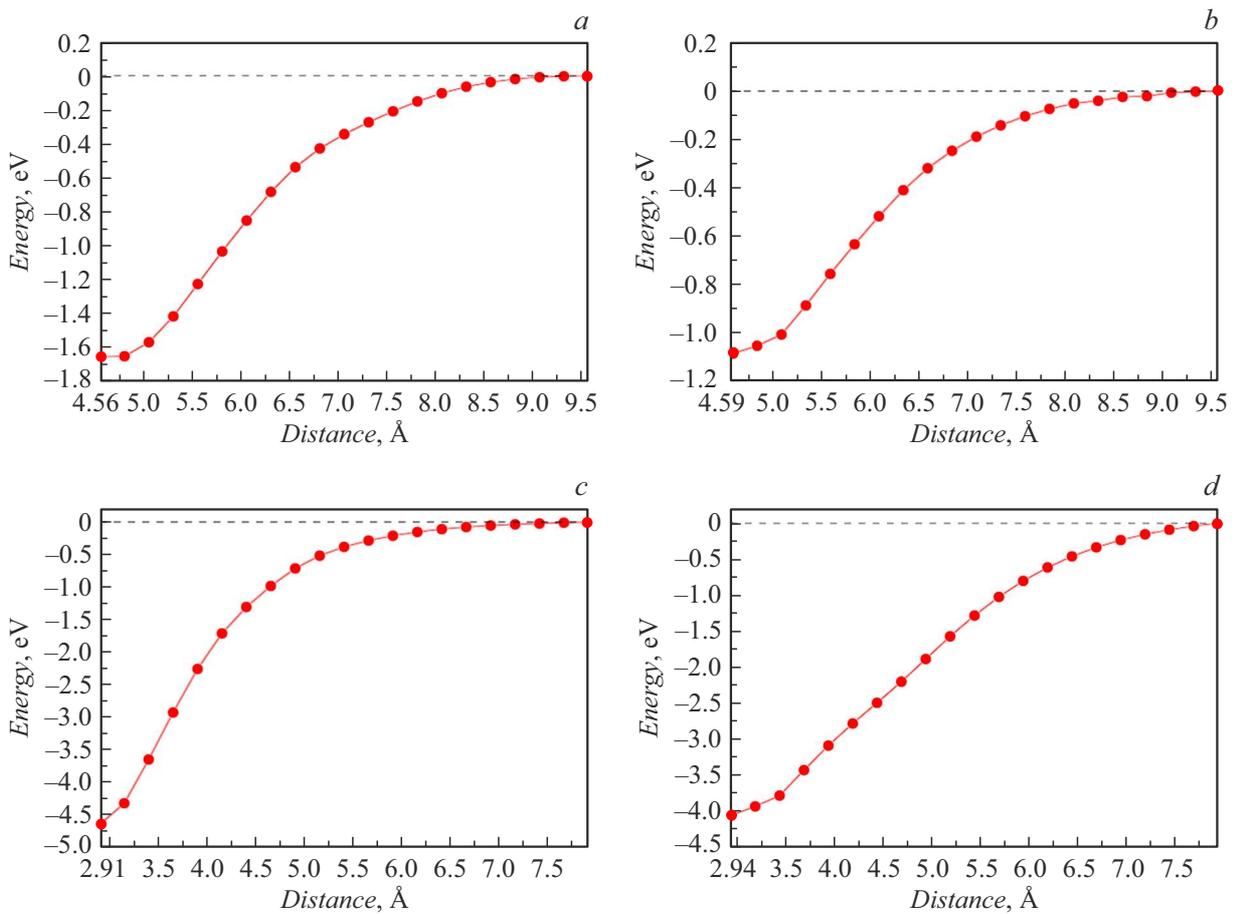


Рис. 9. Десорбция бария из кристаллической решетки бария (а), десорбция атома бария, находящегося на поверхности кристалла бария (b), десорбция атома бария с чистой кристаллической решетки гафния (c) и десорбция атома бария с чистой кристаллической решетки гафния в присутствии другого атома бария (d).

Исходя из рис. 9, видно, что отрыв атома бария с чистой кристаллической решетки гафния — это самый энергетически невыгодный вариант с энергией 4.463 eV. Однако наличие даже одного дополнительного атома бария на поверхности кристалла гафния снижает энергию десорбции до 4.055 eV. Если рассматривать случай отрыва атома бария из кристаллической решетки бария, то величина энергии десорбции составляет 1.657 eV, а отрыв от поверхности атома бария из решетки бария — уже 1.084 eV.

Таким образом, десорбция верхних слоев бария энергетически выгодна по сравнению с десорбцией атомов с кристалла гафния. По мере удаления слоев бария, когда на поверхности гафния остаются 1–2 слоя бария, отрыв атомов бария будет все менее вероятным.

Заключение

Молекулярно-динамическое моделирование с применением квантово-механического метода функционала плотности позволило установить закономерности взаимодействия при температуре 800°C адсорбирующихся атомов бария с кристаллической решеткой гексагонального гафния, представляющей собой пленку из пяти атомных слоев. Установлено, что первые несколько слоев атомов бария не остаются на поверхности, а диффундируют вглубь пленки гафния на несколько нанометров. Следующие адсорбирующиеся слои атомов бария накапливаются на поверхности, образуя кристаллическую пленку бария. При этом в ходе этих процессов работа выхода непрерывно менялась: проникновение бария вглубь гафния повышало работу выхода до значений 4.9 eV, а с формированием кристаллической пленки бария на поверхности работа выхода снизилась до величины работы выхода 3D-образца бария, равной 3.74 eV.

Учитывая установленный в ходе моделирования факт, что, начиная с 23-го слоя бария, работа выхода структуры выходит на некое плато с величиной около 3.75 eV и далее практически не меняется при увеличении слоев до 30, дальнейшее моделирование количества слоев нецелесообразно, а данное количество слоев можно считать оптимальным для получения высоких значений работы выхода и обеспечения антиэмиссионных свойств сеток.

Таким образом, можно заключить, что для Hf-сеток с гексагональным строением решетки, применяемых в импульсных электровакуумных приборах с КСУ и термокатодом при его рабочей температуре 1080°C, термоэмиссия с сетки ожидается пренебрежимо малой в виду высоких значений работы выхода электронов с поверхности гафния с адсорбированным на ней барием.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта государственного задания Минобрнауки РФ (проект FSR-2023-0008).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Д. Журавлев, Р.Ю. Богачев, В.И. Роговин, А.И. Петросян, В.И. Шестеркин, Б.А. Гризбил, В.П. Рябухо, А.А. Захаров. *Электронная техника, Сер. 1, СВЧ-техника*, **4** (539), 45 (2018).
- [2] С.Д. Журавлев, В.И. Шестеркин. *ЖТФ*, **89** (9), 1464, (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48075.45-19 [S.D. Zhuravlev, V.I. Shesterkin. *Tech. Phys.*, **64**, 1386 (2019) DOI: 10.1134/S1063784219090238]
- [3] Р.Ю. Богачев, В.В. Демин, С.Д. Журавлев, Т.М. Крачковская, Н.В. Ржевин, В.И. Шестеркин. *Электронная пушка мощной импульсной ЛБВ с двойными сетками из анизотропного пиролитического графита*. XIII Всероссийская научно-техническая конференция „Электроника и микроэлектроника СВЧ“. Сб. докл. СПб., 27–31 мая 2024 г. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб.), с. 131–135.
- [4] А.С. Гилмор-мл. *Лампы с бегущей волной* (Техносфера, М., 2013), с. 616. [Пер. с англ.: A.S. Gilmour Jr. *Principles of Traveling Wave Tubes*, (Artech House Publishers, 1994)]
- [5] J. Jiang, B. Jiang, C. Ren, T. Feng, Xi Wang, X. Liu, and S. Zou. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **23**, 506 (2005). DOI: 10.1116/1.1894726
- [6] Электронный ресурс. URL: <https://www.icdd.com>
- [7] Электронный ресурс. URL: <https://www.crystallography.net>
- [8] Электронный ресурс. URL: <https://www.ill.eu/sites/fullprof>
- [9] A. García, N. Papior, A. Akhtar, E. Artacho, V. Blum, E. Bosoni, P. Brandimarte, M. Brandbyge, J.I. Cerdá, F. Corsetti, R. Cuadrado, V. Dikan, J. Ferrer, J. Gale, P. García-Fernández, V.M. García-Suárez, S. García, G. Huhs, S. Illera, R. Korytár, P. Koval, I. Lebedeva, L. Lin, P. López-Tarifa, S.G. Mayo, S. Mohr, P. Ordejón, A. Postnikov, Y. Pouillon, M. Pruneda, R. Robles, D. Sánchez-Portal, J.M. Soler, R. Ullah, V. Wenzhe Yu, J. Junquera. *J. Chem. Phys.*, **152** (20), 204108 (2020). DOI: 10.1063/5.0005077
- [10] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. *J. Phys. Condens. Matter.*, **14**, 2745 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302
- [11] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* (HarperCollins College Publishers, NY., 1993)
- [12] A.L. Allred. *J. Inorganic and Nuclear Chem.*, **17** (3–4), 215 (1961). DOI: 10.1016/0022-1902(61)80142-5
- [13] G.S. Rohrer. *Structure and Bonding in Crystalline Materials* (Cambridge University Press, 2001), p. 478. DOI: 10.1017/CBO9780511816116
- [14] J. Jiang, B. Jiang, C. Ren, T. Feng, X. Wang, X. Liu, S. Zou. *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **23** (3), 506 (2005). DOI: 10.1116/1.1894726