

11;12  
©1994

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ПЛЕНОК ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

*К.А.Турсунметов*

Относительно слабая адсорбция атомов бария на чистых и окисленных поверхностях Ti, Zr и Hf [1,2] позволяет надеяться на изготовление из них эффективных антиэмиссионных материалов для термоэлектронных катодов многолучевых электронных приборов электронно-оптических систем.

В ряде работ [3-5] эти металлы рекомендованы и некоторые из них апробированы в качестве антиэмиссионного материала. Однако качество работы антиэмиссионных покрытий из этих металлов на поверхности термоэлектронных катодов зависит от их термоустойчивости. Поэтому в настоящей работе исследована термоустойчивость и стабильность пленок этих металлов на поверхности вольфрамовой губки и на грани (110) монокристалла W.

Стабильность пленок изучалась методом измерения тока эмиссии с поверхности и методом анализа состава поверхности Оже-спектроскопией. Исследования проводились в цельнометаллической сверхвысоковакуумной установке в вакууме  $< 1 \cdot 10^{-9}$  Тор. Толщина напыляемых пленок атомов Ti, Zr и Hf определялась из кривых адсорбции, вид и характер которых были типичными.

После очистки и обезгаживания вольфрамовой губки с последующим контролем чистоты поверхности методом Оже-спектроскопии, а также проверки состава паров источника титана, были исследованы термоэмиссионные параметры и термоустойчивость пленок титана на поверхности вольфрамовой губки.

Минимальные значения работы выхода (РВ) системы вольфрам-титан составляли 3.7-3.9 эВ, т.е. ниже примерно на 0.2-0.3 эВ, чем данные работы [6]. Если учесть тот факт, что массивный иодный образец титана имеет работу выхода  $4.05 \pm 0.05$  и РВ подложки вольфрамовой губки составляет  $4.32 \pm 0.05$  эВ, то минимальное значение работы выхода системы W-Ti на уровне  $\sim 3.8$  эВ можно легко объяснить согласно классическим представлением — моделью Ленгмюра [7].

Для проверки термоустойчивости пленок металла при низких температурах ( $T = 300 - 1000$  К) напыляли на поверхность вольфрамовой губки или вольфрама 1.5 монослоя титана и, повышая температуру до 1400, 1500, 1600 К, наблюдали изменения эмиссии, а также изменения интенсивности Оже-пииков материала пленки и вольфрама. Если предположить, что из-за миграции атомов титана по поверхности и испарения образуются островки на поверхности W, то можно оценить долю участков, открытых и очищенных от металла островков, пользуясь формулой [7]:

$$J = \sum_i S_i A_i T^2 \exp \left[ -\frac{e\varphi_i}{kT} \right] + \sum_k S_k A_k T^2 \exp \left[ -\frac{e\varphi_k}{kT} \right]. \quad (1)$$

Воспользуясь моделью резких пятен, при напряженностях поля, значительно превышающих контактные поля пятен всей поверхности, учитывая, что термоэлектронный ток с поверхности образца равен сумме токов со всех пятен и двухсортность пятнистости поверхности системы, формулу (1) можно записать в следующем виде

$$J = S_1 A T^2 \exp \left[ -\frac{e\varphi_1}{kT} \right] + S_2 A T^2 \exp \left[ -\frac{e\varphi_2}{kT} \right]. \quad (2)$$

При этом предполагали, что  $A_i = A_k = A = 120.4$  А/см<sup>2</sup>·К<sup>2</sup>,

$$\sum_i S_i = S_1, \quad \sum_k S_k = S_2,$$

где  $\varphi_1$  — работа выхода покрытой части поверхности,  $\varphi_2$  — работа выхода очищенной (“голой”) части поверхности вольфрама.

В таблице приведены относительные изменения тока эмиссии вольфрамовой губки, покрытой монослоем титана, в процессе прогрева в вакууме. В таблице также приведены оцененные доли площади поверхности очищенной от титана, а также изменения среднего значения интенсивности Оже-пика титана по поверхности. Как видно из этих данных, за 30 минут прогрева при  $T = 1600$  К примерно 72% от общей площади образца очищается от титана. Это обусловлено не только испарением титана с поверхности и миграцией его на поверхности, но уходом атомов титана в поры губки. В этих экспериментах было трудно выделить долю участия этого процесса в процессе разрушения пленки титана. Поэтому, устойчивость пленок металлов далее исследовалась на поверхности монокристалла вольфрама. Необходимо отметить, что окисления поверхности вольфрама делает более прочной пленку титана. Как видно из

Изменение тока эмиссии, доля очищенной площади поверхности и интенсивности Оже-пиков пленки металлов на чистой и окисленной поверхности вольфрама в процессе термического прогрева в течение 30 минут. (Толщина пленки металлов  $\sim 1.5$  монослоя).

Металл	$T, K$	$J/J_0, \%$	$S_2/S_1, \%$	$A/A_0, \%$
Ti	1400	71.4	31	68
	1500	50	49.5	47.5
	1600	30.4	72	32.2
	1400*	79.5	19.5	81
Zr	1500	74.3	14.1	86.6
	1600	68.6	29.	73.4
	1700	59.8	39.6	62.3
	1800	45.3	56.6	44.2
	1900	20	79	19.8
	1700*	31.2	33.1	76.5
Hf	1600	99.47	0.54	98.6
	1700	96.11	3.25	93.4
	1800	80.56	12.67	79.8
	1900	50.75	27.7	51.4
	2000	17.15	34.7	16.3
	1700*	98.01	4.54	98.5

\* — окисленный W при  $T = 1000$  K.

таблицы, окисление вольфрама при  $T = 1000$  K и при давлении кислорода  $(4 \pm 1)10^{-6}$  Тор в течении 30 минут приводит к замедлению миграционных процессов пленок титана примерно в 1.5 раза.

Следует отметить, что такая же закономерность термостойчивости пленок титана наблюдается и на поверхности монокристалла (110) W.

Пленка циркония напылялась из иодидной циркониевой мишени под электронной бомбардировкой. Минимум РВ системы W(110)-Zr составлял  $3.70 \div 0.05$  эВ, а значение РВ системы с 1.5–2 монослоем циркония —  $3.75 \pm 0.05$  эВ. Это опровергает данные [6], где минимум РВ системы W(110)-Zr составлял  $4.33 \div 4.46$  эВ. Если учесть, что РВ иодидного циркония составляет  $3.385 \pm 0.05$  эВ, то минимальное значение работы выхода системы вольфрам-цирконий должно быть меньше 3.8 эВ, что подтверждается нашими экспериментами.

При  $T < 1300$  K напыляли на предварительно очищенную поверхность монокристалла вольфрама пленки циркония толщиной 1.5 монослоя. Затем производили измерения

интенсивности Оже-пика циркония и других элементов поверхности при комнатной температуре и прогрев при температуре 1500 К (или 1600, 1700, 1800, 1900 К) в течение 30 минут. В таблице приведены относительные изменения тока эмиссии за 30 минут, а также оценочное значение доли очищенной от циркония площади ( $\frac{S_2}{S}$ ) и относительное уменьшение интенсивности Оже-пика циркония.

При расчете предполагали, что работа выхода  $\varphi_2$  очищенной поверхности площадью  $S_2$  равна работе выхода монокристалла вольфрама (5.05 эВ). Работа выхода покрытой цирконием части площади  $S_1$  считалась равной 3.75 эВ.

Как видно из таблцы, при  $T > 1500$  К миграция атомов циркония заметна, и с увеличением температуры уменьшается интенсивность Оже-пиков циркония. Если оценить уменьшение тока эмиссии системы вольфрам-цирконий за 30 минут при  $T = 1900$  К в  $\sim 5$  раз, то при этой температуре поверхность полностью очищается от циркония за  $\sim 200$  минут. Согласно этим данным, за 30 минут прогрева испаряется 15% от общего количества циркония. Остальная часть ( $\sim 85\%$ ) циркония образует островки, однако общая их площадь в  $\sim 5$  раза меньше общей площади катода. Такое явление — коагуляция тонких пленок — изучалось в [8], где было установлено, что для различных пленочных систем существуют такие значения температуры, выше которых происходит разрушение пленок и образование островков. Такое явление иногда называется фазовым переходом второго рода.

Термоустойчивость и эмиссионные свойства пленок гафния изучались на грани (110) вольфрама. Анализ элементного состава пленок гафния методом Оже-спектроскопии показал, что пленки в основном состоят из гафния  $\sim 93.9$  ат%,  $\sim 3\%$  кислорода,  $\sim 2\%$  углерода и  $\sim 1.1$  циркония.

После каждого напыления пленок гафния толщиной  $\sim 1.5$  монослоя система прогревалась при фиксированных температурах 1600–1200 К в течение 30 минут. Изменение эмиссии, относительное изменение эмиссии и интенсивности Оже-пиков гафния приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, пленки гафния на грани монокристалла вольфрама устойчивы до 1700 К.

Окисление вольфрама, например при  $T = 100$  К при давлении кислорода  $(3 - 5) \cdot 10^{-6}$  Тор в течение 30 минут, приводит к повышению устойчивости пленок гафния. Заметное разрушение пленок гафния в случае окисленной поверхности вольфрама происходит при  $T > 1750$  К.

Таким образом, пленка титана на поверхности вольфрама устойчива до 1300–1350 К, пленка циркония до 1400–1450 К, а пленка гафния до 1600–1650 К. Окисление по-

верхности подложки значительно ухудшает миграционный процесс по поверхности подложки. Это обусловлено улучшением сцепления пленок титана, циркония и гафния на поверхности вольфрама, связанным с увеличением взаимодействия атомов пленок с атомами подложки из-за появления двойного поляризованного слоя.

Для низкотемпературных термоэлектронных катодов в качестве антиэмиссионного покрытия рекомендован титан, а для высокотемпературных — гафний. Следовательно, нами исследовано антиэмиссионное покрытие из гафния толщиной 3–5 мкм, нанесенное на поверхность металлопористых катодов. При температурах катода 1100–1200°C, отношение плотностей тока с катода и с покрытия превышало 2000 раз и конфигурация антиэмиссионного покрытия не изменялась в течение работы катода (~ 200 часов). Это полностью подтверждает вывод о возможности использования гафния в качестве антиэмиссионного материала для термоэлектронных катодов.

#### Список литературы

- [1] *Турсунментов К.А., Гурков Ю.В.* // Узб. физ. журн. 1993. № 5. С. 49.
- [2] *Култашев О.К., Махаров А.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т. 38. С. 317.
- [3] *Дюбуа Б.Ч., Ермолаев Л.А.* Вопросы радиоэлектроники. Сер. 1. Электроника. 1964. В. 12. С. 176.
- [4] *Дюбуа В.Ч.* Вопросы радиоэлектроники. Сер. 1. Электроника. 1963. В. 2. С. 61.
- [5] *Карпухин С.В., Камерцель А.Ю.* // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1987. В. 3. С. 47.
- [6] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка. 1981.
- [7] *Добреев А.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 569 с.

Поступило в Редакцию  
9 июня 1994 г.