

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНОГО СОСТАВА ИТТРИЛАНТАНОВОГО КАТОДА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

С. Г. Дмитриев, В. В. Григорьев, Ю. А. Кривцов,
О. В. Силантьева

Поверхностный состав эмиссионных покрытий эффективных термокатодов является одной из важных характеристик этих систем. В последнее время в связи с появлением современных поверхностных спектроскопий, в частности Оже-электронной спектроскопии, было проведено большое число работ по изучению поверхностного состава целого ряда раз-

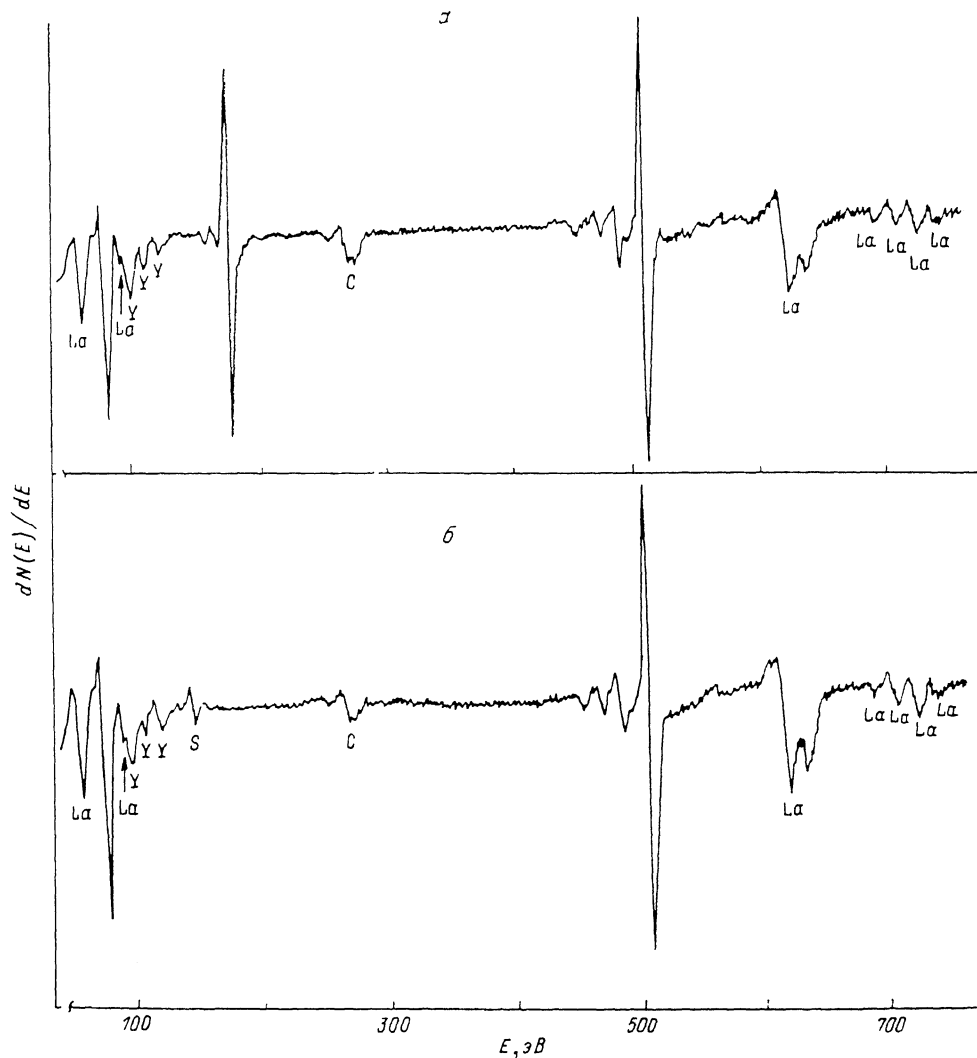


Рис. 1. Оже-спектры твердого раствора $5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$.

а — спектр снят при температуре 1300°C после кратковременного прогрева в течение 10 мин при этой же температуре, б — спектр снят при температуре 1350°C после прогрева в течение 1 ч при этой же температуре.

личных полупроводниковых эмиссионных систем, представляющих собой смеси окислов щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов. Результаты этих работ стимулировали прогресс в понимании явлений, происходящих в процессе термообработки катода необходимом для повышения его эмиссионной активности (см., например, [1-4]).

В этой работе мы рассмотрим еще одну эмиссионную систему — $5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, — которая в виде импрегнированного катода на основе вольфрамовых лантана и иттрия использу-

ется в СВЧ приборах [5]. Цель нашей работы — исследование изменений химического состава поверхности, происходящих при термообработке катода, в выявление природы характерных отравляющих примесей, а также условий их устранения.

Исследуемые образцы — твердый раствор окиси иттрия в окиси лантана $5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ [6], а также окись иттрия — наносились на молибденовый керн (подробно см. [6]). К керну вблизи покрытия приваривалась вольфрам—рениевая термопара. Вакуум во время измерений был не хуже 10^{-9} Тор (при нагревом катоде). Оже-спектрометр с анализатором типа цилиндрического зеркала и энергией первичных электронов 3 кэВ имел разрешение по энергиям 0.5 %, отношение сигнал/шум 100, ток электронного луча 0.5—2.0 мкА, диаметр 0.5—1.0 мм; влияние электронного луча на поверхностный состав отсутствовало. Оже-спектры снимались непосредственно при температурах термообработки. Исследуемая эмиссионная

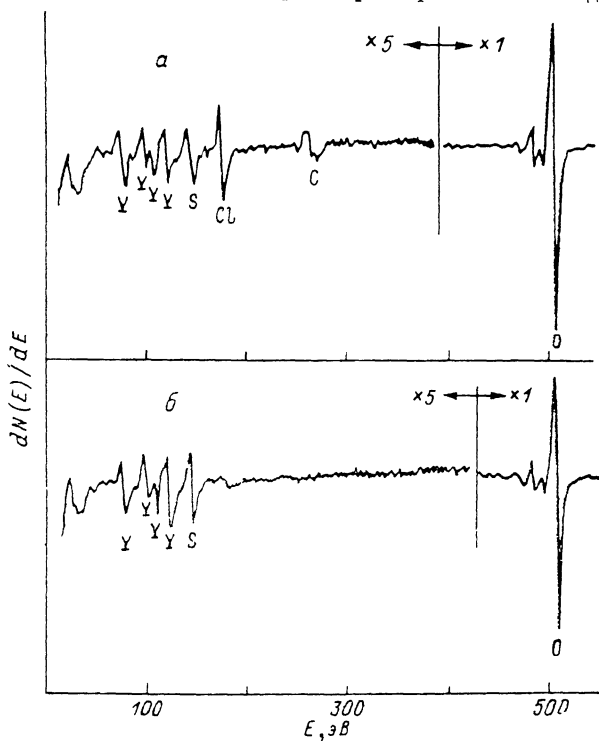


Рис. 2. Оже-спектры окиси иттрия Y_2O_3 .

a — спектр снят при температуре 1400 °С после кратковременного прогрева в течение 10 мин при этой же температуре, *b* — спектр снят при температуре 1400 °С после прогрева с отбором тока эмиссии в течение 30 мин при этой же температуре.

система активируется термообработкой при 1350—1400 °С с отбором эмиссионного тока [5, 6]. Для выяснения связи между ее эмиссионной активностью и изменениями поверхностного состава проводились измерения эмиссионных токов аналогично [6].

В спектрах образцов, прогретых до 600—700 °С, присутствуют пики La, Y, O, интенсивный пик С (в «графитовой» форме [7]) и пик S. До 1200 °С пики примесей — С и Cl — почти не изменяются, но наблюдается изменение в соотношении высот пиков La с энергиями 78 и 625 эВ. При температуре 1200 °С пик углерода быстро (за 10 мин) уменьшается, а пик Cl увеличивается. Оже-спектр, снятый после прогрева в течение 10 мин при 1300 °С, показан на рис. 1, *a* (при снижении температуры пик Cl уменьшается). Дальнейшие изменения в спектрах наблюдаются при 1350 °С: пик Cl уменьшается и после часового прогрева окончательно исчезает из спектра, одновременно появляется слабый пик S (рис. 1, *b*). В спектрах окиси иттрия наблюдаются аналогичные изменения (рис. 2).

Измерения эмиссионных токов показали, что обнаруженные примеси по-разному влияют на эмиссионную активность катода (при этом сами величины токов не отличались от получаемых в условиях более низкого вакуума [5, 6]).

Углерод не является опасной примесью, так как значительная его часть удаляется с поверхности до начала активирования. Аналогичный результат был получен и для ряда других катодов, в частности оксидного [2].

Примесь хлора в окислах редкоземельных металлов обусловлена технологией их получения. Наличие Cl на поверхности хорошо коррелирует с характерным «отравлением» катода, наблюдавшимся и ранее [6]. Пропускание тока ускоряет очистку поверхности от Cl, а после его устранения «отравления» не наблюдается.

Заметного влияния серы на эмиссионные характеристики мы не обнаружили. Для полного устранения серы, как и в случае других катодов [8, 9], требуется весьма значительное время (100 ч). Источником серы, как мы установили, является металлическая арматура, в частности молибденовый керн, в Оже-спектре которого пик появляется при нагревании и уменьшается только после многочасового высокотемпературного отжига.

Отметим, что практически все эти явления — значительное уменьшение (или полное исчезновение) примесей в процессе термообработки и еще более раннее устранение углерода, диффузия примесей из основания и т. д. — отмечались ранее для оксидного и других катодов на основе ВаО (см., например, [1, 2]) и имеют общий характер для полупроводниковых эмиттеров.

Изменения поверхностного состава катода не ограничиваются только удалением примесей. При нагревании от 600 до 1300 °С отношение высот пиков La к высоте пика O увеличивается в ~1.3 раза для пика 625 эВ и в ~2 раза для пика 78 эВ; в случае Y₂O₃ это отношение для пика Y 127 эВ также возрастает в ~2 раза. Более значительные изменения в случае низковольтных Оже-пиков связаны с их большей поверхностной чувствительностью [2]. Таким образом, полученный результат свидетельствует о росте концентрации металла при переходе к последним монослоям. Однако изменения эмиссионной активности данной системы, как и оксидного катода, наблюдаются и тогда, когда не происходит заметных изменений поверхностного состава. По-видимому, изменения поверхностного состава не играют роли фактора, полностью определяющего эмиссионную активность катода. Сделанный в [10] вывод об образовании субмонослоя иттрия на поверхности Y₂O₃, на наш взгляд, ошибочен: рост одного из пиков (150 эВ) связан с появлением серы.

Итак, мы выявили природу характерных отравляющих примесей (С, Cl, S) и условия их устранения. Показано также, что наблюдаемые высокотемпературные изменения концентрации атомов металла в поверхностных монослоях не являются фактором, полностью определяющим эмиссионную активность катода, так как ее изменения наблюдаются и тогда, когда поверхностный состав катода уже сформировался.

Литература

- [1] Haas G. A., Shih A., Thomas R. E. Appl. Surf. Sci., 1979, v. 2, N 2, p. 293—321.
- [2] Haas G. A., Shih A. Appl. Surf. Sci., 1981, v. 8, N 1—2, p. 125—143; Shih A., Haas G. A. Appl. Surf. Sci., 1981, v. 8, N 1—2, p. 144—170.
- [3] Толстогузов А. Б., Шунне Г. Н. РЭ, 1982, т. 27, № 3, с. 592—597.
- [4] Дмитриев С. Г., Григорьев В. В., Корольков Н. С. и др. Изв. АН СССР. Сер. неорг. материалы, 1981, т. 17, № 10, с. 1809—1811.
- [5] Белоконев Г. В., Марголис Л. М. Электронная техника, сер. 14. Материалы, 1969, № 2, с. 124—129.
- [6] Бронза Л. А., Дмитриев С. Г., Силантьев О. В. Р и Э, 1986, т. 31, № 5, с. 1042—1044.
- [7] Методы анализа поверхностей / Под редакцией Зандерны А. М.: Мир, 1979. 592 с.
- [8] Shih A., Haas G. A. Appl. Surf. Sci., 1979, v. 2, N 2, p. 275—283.
- [9] Van Oostrom A., Augustus L. Appl. Surf. Sci., 1979, v. 2, N 2, p. 173—186.
- [10] Подгорный В. И., Наввгуст Е. Н. ЖТФ, 1985, т. 55, № 4, с. 736—739.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
19 февраля 1987 г.
В окончательной редакции
2 апреля 1987 г.