

13.4

## Влияние условий магнетронного распыления при осаждении покрытий $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$ на термоэлектронную эмиссию пленочных микрокатодов

© Г.А. Жабин, О.В. Пелипец, Н.А. Шарапов

НПП „Исток“ им. Шокина, Фрязино, Московская обл., Россия  
E-mail: zhabingennady@yandex.ru, gazhabin@istokmv.ru

Поступило в Редакцию 6 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 22 февраля 2024 г.

Принято к публикации 9 марта 2024 г.

Экспериментально исследовано влияние температуры и мощности разряда ионно-плазменного осаждения молекулярно-напыленных оксидных микрокатодов на их эмиссионную активность. С применением же-электронной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа изучен элементный состав тонкого покрытия таких микрокатодов. Продемонстрировано воздействие атмосферы и остаточных газов на их работу.

**Ключевые слова:** молекулярно-напыленный оксидный микрокатод, эмиссионные характеристики, срок службы, работа выхода, электровакуумный прибор.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.11.57909.19827

Термоэлектронные катоды активно используются в электровакуумных приборах (ЭВП), электронных микроскопах, ускорителях и литографическом оборудовании в качестве источников электронов [1]. Несмотря на сообщения о высокой плотности тока термокатодов с примесью Sc при низких температурах, они не получили широкого промышленного применения из-за неоднородности эмиссии и короткого срока службы [2]. В последнее время внимание исследователей привлекают тонкопленочные катоды. Термокатоды с пленкой оксида бария-стронция  $(\text{BaSr})\text{O}$  толщиной около  $1\ \mu\text{m}$  изготавливались на вольфрамовых подложках с использованием магнетронного распыления при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Наименьшая работа выхода  $1.57\ \text{eV}$  с плотностью тока  $1.60\ \text{A}/\text{cm}^2$  была получена при  $1198\ \text{K}$  и оставалась стабильной в течение  $8\ \text{h}$  [3]. Эпитаксиально выращенные слои  $\text{SrVO}_3$ , возможно, найдут применение в эмиттерах следующего поколения. Как объемный, так и эпитаксиальный  $\text{SrVO}_3$  демонстрируют работу выхода  $1.9\ \text{eV}$ , что согласуется с расчетами на основе функционала плотности (DFT) и характеристиками термоэлектронной эмиссии [4]. С применением магнетронного осаждения созданы и исследованы тонкопленочные диспенсерные микрокатоды с работой выхода  $2.2\ \text{eV}$  при температуре до  $1200\ \text{K}$  на основе вольфрама и многокомпонентного оксида бария. Недостатками указанных выше пленочных катодов являются небольшая плотность тока, малый срок службы и неустойчивость к атмосферному воздействию [5].

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния повышенной мощности ионно-плазменного распыления мишени и вакуумных условий в ЭВП на термоэлектронную эмиссию микрокатодов.

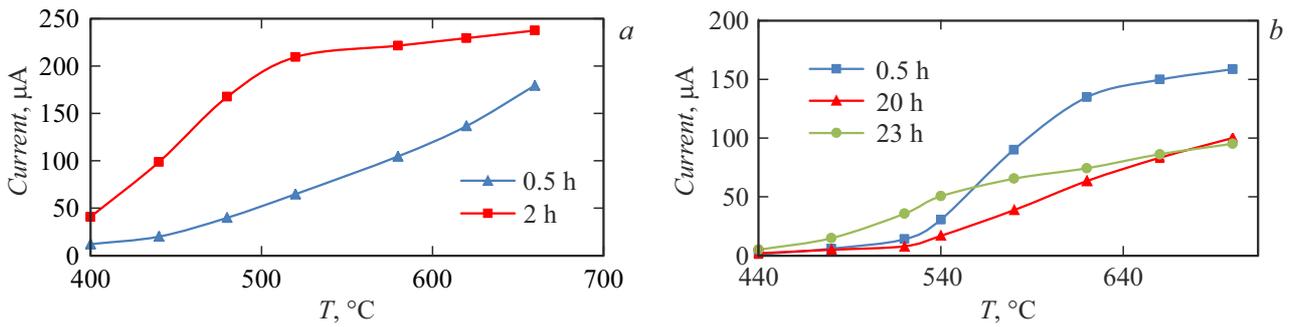
Нанесение эмиссионного покрытия толщиной  $0.8\ \mu\text{m}$  на молекулярно-напыленные оксидные катоды (МНОК)

с эмиссионной площадью  $1.4 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2$  проводилось в установке „Булат“ при обычной и повышенной мощности распыления мишени. Давление смеси газов  $\text{Ar}+\text{CO}_2$  составляло  $0.13\text{--}0.11\ \text{Pa}$ . Мишени из тройных карбонатов щелочно-земельных металлов состава  $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$  марки КТА-1-6 на никелевой подложке (керне), изготовленные методом пульверизации, имели толщину покрытия  $127\text{--}130\ \mu\text{m}$  [6]. Отрицательный потенциал мишени во время стандартного процесса напыления МНОК с вольфрам-ренийевыми (WRe) ядрами и контрольных образцов Si (111) составлял  $800\ \text{V}$ , ток разряда  $200\ \text{mA}$ . Температура мишени, нагреваемой вольфрамовым подогревателем, равнялась  $780^\circ\text{C}$ . В установке напыления подложка с МНОК имела потенциал Земли. Скорость напыления составляла  $4\text{--}6\ \text{nm}/\text{min}$ . Напыленные микрокатоды монтировались в диодные макеты, которые устанавливались на откачные посты для откачки остаточных газов до степени вакуума  $10^{-8}\ \text{mm Hg}$ . Термическое активирование МНОК в вакууме происходило по химической реакции разложения карбонатов покрытия [7,8]:

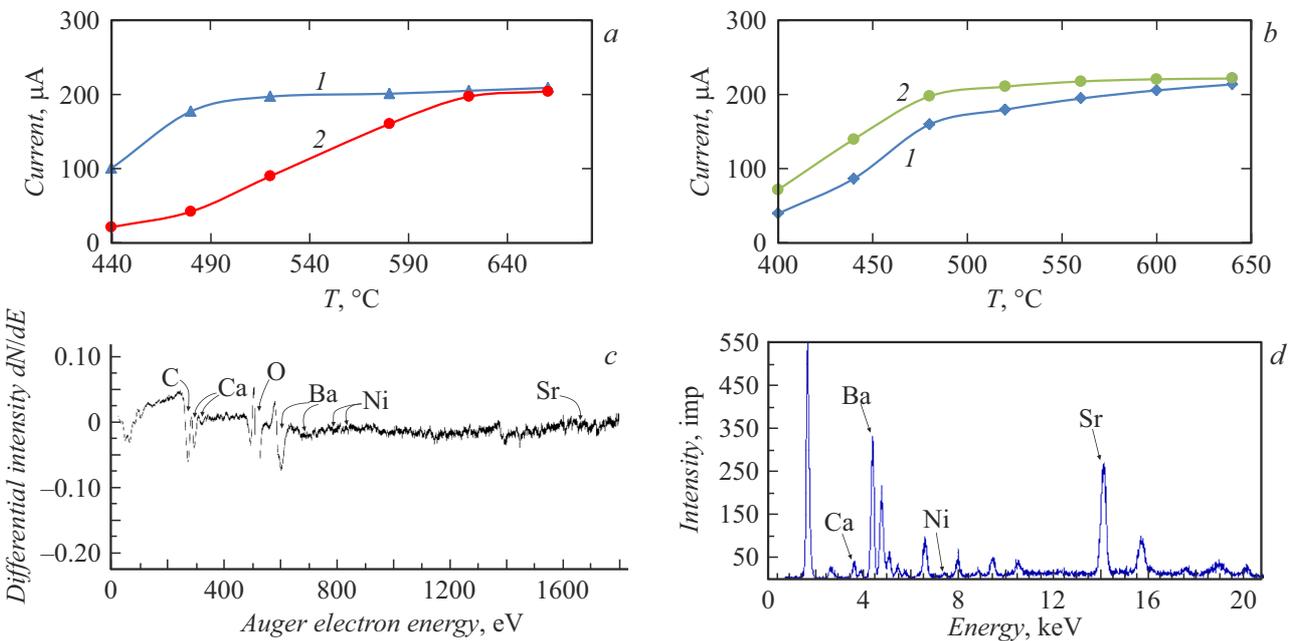


Во время активирования происходит удаление  $\text{CO}_2$  и кислорода из пленочного покрытия МНОК с образованием донорных центров в твердом растворе  $\text{BaSrCaO}$  [8].

В отпаянных макетах ЭВП происходила термоэмиссионная тренировка и отбор тока катода с построением эмиссионных характеристик. Продолжительность активирования токоотбором при потенциале на аноде  $22\ \text{V}$ , на коллекторе  $150\ \text{V}$  составляла  $25\text{--}30\ \text{min}$ . Для повышения вакуума применяли распыляемые геттеры из сплава НТ-47 и магниторазрядный насос. При проведении исследований на атомно-силовом микроскопе „AIST-NT“ установлено, что средний размер зерен покрытия МНОК после напыления составил  $71\ \text{nm}$ .



**Рис. 1.** Влияние времени воздействия остаточных газов в ЭВП с микротечью на термоэмиссию МНОК. На фрагментах *a* и *b* показаны эмиссионные характеристики МНОК двух разных приборов (первый и второй макеты соответственно).



**Рис. 2.** *a* — эмиссионные характеристики МНОК в третьем (1) и четвертом (2) макетах ЭВП; *b* — эмиссионные характеристики при обычной (1) и повышенной (2) мощности распыления; *c* — оже-спектры образца № 2; *d* — РФА-спектры образца № 2.

**Таблица 1.** Исследование состава образцов при обычной (образец № 1) и повышенной (образец № 2) мощности распыления методом оже-электронной спектроскопии

Номер образца	Концентрация элементов, mass%								
	O	C	Ca	Sr	Ba	Ni	Ar	Na	Cu
1	4.93	2.43	3.54	17.9	67.4	0.1	0.12	0.06	0.19
2	7.25	5.75	3.80	14.78	66.2	2.02	0.18	—	—

Для изучения стойкости МНОК к воздействию остаточных газов были проведены следующие эксперименты. В первом макете ЭВП после откачки вакуума была инициирована микротечь в медном штенгеле. После 0.5 h работы катода строилась эмиссионная характеристика (рис. 1, *a*). Из анализа формы кривой следует, что катод малоактивный. Воздействие адсорбированного кислорода и других остаточных газов на МНОК

привело к падению эмиссии. С помощью гелиевого течеискателя была обнаружена точная локализация вакуумной течи. При этом вакуум в приборе ухудшился до  $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$  mm Hg. После герметизации течи и улучшения вакуума уже после 2 h работы ток МНОК существенно увеличился. Данный микрокатод показал срок службы более 3000 h с ростом тока. Во втором макете ЭВП (рис. 1, *b*) после процесса откачки ток

**Таблица 2.** Исследование состава образцов при обычной (образец № 1) и повышенной (образец № 2) мощности распыления методом РФА

Номер образца	Концентрация элементов, mass%			
	Ca	Sr	Ba	Ni
1	3.94	18.46	77.6	—
2	4.03	17.79	77.44	0.74

катода составлял более  $150 \mu\text{A}$  при температуре  $660^\circ\text{C}$ . По истечении 0.5 h работы катода была построена его характеристика. После 20 h работы была обнаружена вакуумная течь по корпусу ЭВП и снова построена эмиссионная характеристика, показавшая уменьшение тока. Уровень вакуума при этом составлял  $\sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ mm Hg}$ . После герметизации течи в приборе и улучшения вакуума до  $10^{-8} \text{ mm Hg}$  ток катода не вернулся к исходному значению из-за длительного воздействия на его поверхность остаточных газов.

С целью изучения влияния атмосферы на эмиссию третий макет ЭВП с МНОК на керне WRe после 4000 h работы без падения эмиссии был развакуумирован. Затем указанный катод установили в четвертый макет ЭВП, откачав его до  $10^{-8} \text{ mm Hg}$ . На рис. 2, а для сравнения представлены эмиссионные характеристики МНОК в третьем и четвертом макетах ЭВП (после воздействия атмосферы). Экспонирование на атмосферу необратимо ухудшило эмиссию МНОК.

На рис. 2, б приведены эмиссионные характеристики для двух партий микрокатодов на кернах WRe/Ir при обычной (кривая 1) и повышенной (кривая 2) мощности распыления. На МНОК при повышенной мощности (кривая 2) покрытие осаждалось при температуре мишени  $780 - 800^\circ\text{C}$  и мощности распыления  $\sim 180 \text{ W}$  (напряжение  $800 \text{ V}$ , ток разряда  $220 - 225 \text{ mA}$ ). Анализ результатов тестирования в макетах ЭВП десяти МНОК показал, что повышение мощности разряда и температуры мишени повлияло на увеличение тока эмиссии.

С применением методов оже-электронной спектроскопии на установке 09ИОС-10-005 (Россия) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (РЕАН, Россия) исследованы поверхности образцов покрытия при обычной и повышенной (рис. 2, с, д) мощности распыления.

Результаты исследования состава образцов приведены в табл. 1, 2. Из табл. 1 следует, что по данным оже-электронной спектроскопии в образце № 1 на подложке Si содержание микропримеси Ni на поверхности составляет 0.1 mass%, в образце № 2 — 2.02 mass%. В образце № 1 отношение Ba/Sr составляет 3.76, в образце № 2 — 4.48. В табл. 2 приведены значения концентраций элементов в исследованных образцах, полученные методом РФА. В образце № 1 микропримеси Ni не обнаружено. В образце № 2 содержание Ni составляет 0.74 mass%.

С увеличением мощности распыления в пролетном режиме давления газа возрастают коэффициент распыления материала мишени, скорость и энергия осаждаемых на катоды частиц [9]. Вероятно, повышение температуры мишени и энергии бомбардирующих частиц увеличило интенсивность физико-химического взаимодействия карбонизированных атомов щелочно-земельных металлов в покрытии МНОК.

При возрастании концентрации атомов свободного Ba в керне и покрытии увеличивается его растворение в кристаллической решетке с образованием донорных центров, влияющих на улучшение эмиссионной способности катода [10]. Микропримеси атомов Ca, Sr, Ni в оксиде бария способствуют формированию на поверхности нанокристаллитов BaO поверхностных состояний донорного типа. Атомы Ni в кристаллической структуре BaO влияют на параметры электронной структуры, изменяя величину и знак поверхностного заряда оксида, направление искривления зон у поверхности и уменьшая работу выхода [11,12].

Для эффективной работы МНОК необходим высокий вакуум в ЭВП ( $10^{-8} - 10^{-9} \text{ mm Hg}$ ). Кратковременное (1-2 h) ухудшение вакуума до  $10^{-6} - 10^{-7} \text{ mm Hg}$  не влияет на последующую работоспособность МНОК. Длительная работа в условиях технического вакуума ниже  $10^{-6} \text{ mm Hg}$  необратимо ухудшает эмиссионные свойства МНОК. Оценка работы выхода по известному уравнению Ричардсона-Дэшмана [2,8] для МНОК при повышенной мощности распыления (кривая 2 на рис. 2, б) дала значение  $\sim 1.34 \text{ eV}$  при  $T = 600^\circ\text{C}$ .

В результате повышения мощности распыления ускорились процессы сублимации, а также увеличилось ионно-плазменное воздействие на мишень, при этом доля осажденных атомов Ni в поверхностном покрытии микрокатодов повысилась до 2.02 mass%. Вероятно, легирование атомами Ni увеличило проводимость эмиссионного слоя, что способствовало формированию поверхностных состояний донорного типа и понижению работы выхода МНОК.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D.M. Kirkwood, S.J. Gross, T.J. Balk, M.J. Beck, IEEE Trans. Electron Dev., **65** (6), 2061 (2018). DOI: 10.1109/TED.2018.2804484.
- [2] M.N. Seif, Q. Zhou, X. Liu, T.J. Balk, M.J. Beck, IEEE Trans. Electron Dev., **69** (7), 3513 (2022). DOI: 10.1109/TED.2022.3172052
- [3] Y. Liu, C.M. Day, S.A. Little, F. Jin, J. Vac. Sci. Technol. A, **24** (6), 2187 (2006). DOI: 10.1116/1.2363400
- [4] L. Lin, R. Jacobs, S.D. Marks, P.G. Evans, D. Morgan, J. Booske, in *IEEE 21st Int. Conf. on vacuum electronics (IVEC)* (IEEE, 2020), p. 161–162. DOI: 10.1109/IVEC45766.2020.9520630

- [5] K.R. Zavadil, D.B. King, J.A. Ruffner, AIP Conf. Proc., **552** (1), 1165 (2001). DOI: 10.1063/1.1358067
- [6] Г.А. Жабин, А.В. Коннов, Прикладная физика, № 2, 77 (2023). DOI: 10.51368/1996-0948-2023-2-77-83
- [7] A.N.H. Al-Ajili, A.K. Ray, J.R. Travis, S.N.B. Hodgson, A.P. Baker, C.J. Goodhand, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **11** (6), 489 (2000). DOI: 10.1023/A:1008916501674
- [8] А.Б. Киселев, *Металлооксидные катоды электровакуумных приборов* (Изд-во МФТИ, М., 2001).
- [9] Д.М. Митин, В.А. Александров, А.А. Скапцов, С.Б. Вениг, А.А. Сердобинцев, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 6, 31 (2015). DOI: 10.7868/S0207352815060177 [D.M. Mitin, V.A. Aleksandrov, A.A. Skaptsov, S.B. Venig, A.A. Serdobintsev, J. Surf. Investig., **9** (3), 555 (2015). DOI: 10.1134/S1027451015030313].
- [10] Б.Я. Мойжес, *Физические процессы в оксидном катоде* (Наука, М., 1968).
- [11] В.И. Капустин, И.П. Ли, А.С. Серпичев, А.В. Шуманов, Н.Е. Кожевникова, ЖТФ, **92** (3), 472 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52143.211-21 [V.I. Kapustin, I.P. Li, A.S. Serpichev, A.V. Shumanov, N.E. Kozhevnikova, Tech. Phys., **67** (3), 376 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.03.53270.211-21].
- [12] В.И. Капустин, И.П. Ли, Н.Е. Кожевникова, Э.Ф. Худайгулова, Рос. технол. журн., **10** (6), 60 (2022). DOI: 10.32362/2500-316X-2022-10-6-60-69