

Влияние токоотбора на элементный состав поверхности молекулярно-напыленного оксидного катода

Г.А. Жабин, Д.Ю. Архипов, О.В. Пелипец

АО «НПП «Исток» им. Шокина»

Аннотация: изложены результаты исследования элементного состава поверхности молекулярно-напыленного оксидного катода (МНОК) на иридиевом керне методом Оже-спектроскопии. Показано, что имеется корреляция между высокими эмиссионными параметрами и элементным составом. Отклонение от оптимального состава свидетельствует об ухудшении эмиссионных свойств.

Ключевые слова: МНОК, оксидный катод (ОК), Оже-электронная спектроскопия, некокальная характеристика, долговечность, щелочноземельные металлы (ЩЗМ), М-покрытие

1. Введение

МНОК имеет большое практическое применение в качестве эмиттера малошумящих СВЧ-приборов на циклотронном резонансе. Эмиссионное покрытие (М-покрытие) МНОК имеет плотность 3.9 г/см^3 [1, 2]. Увеличенная плотность М-покрытия, низкая шероховатость поверхности позволяют отбирать токи с большей плотностью, чем стандартный ОК за счет большей проводимости слоя. Совершенствование технологии изготовления МНОК и его работы в современных СВЧ-приборах требуют знания качественного и количественного элементного состава, физико-химических процессов происходящих на поверхности и в объеме МНОК.

В настоящей работе с помощью метода электронной Оже - спектроскопии оценен элементный состав поверхности нескольких образцов МНОК сразу после нанесения М-покрытия и после работы катодов в макетах СВЧ-приборов.

2. Методика эксперимента

Исследовались МНОК изготовленные на кернах из сплава ВР-20 ВП с пленкой иридия с М-покрытием толщиной 0,8-1 мкм. КERN крепится к подогревателю из сплава ВР-27 ВП с помощью лазерной сварки. Нанесение М-покрытия проводилось ионно-плазменным методом в смеси газов Ag и CO₂ при давлении 0,13 Па из мишени стандартного состава (BaSrCa)CO₃ с соотношением элементов ЩЗМ 47:45:8. Конструкция ионно-плазменной установки и МНОК описаны в работах [3,4].

Определение элементного состава поверхности МНОК проводилось Оже-спектрометром типа 09ИОС-3 при комнатной температуре в диапазоне энергии Оже-электронов до 2000 эВ.

Энергетическое разрешение при снятии Оже-спектров составляло 1 %, диаметр электронного луча на поверхности образца около 20 мкм. Параметры первичного пучка электронов выбирались равными 3кВ и 2 мкА. Регистрация энергетического распределения электронов N(E) проводилась в дифференциальной форме, напряжение модуляции было равно 1 и 7 В. Оже-анализ поверхности осуществлялся при остаточном давлении в камере не хуже $4 \cdot 10^{-6}$ Па.

Исследовалась поверхность трех МНОК. Длина кернов катодов составляла 1 мм, длина покрытой части керна – 0,7 мм. Покрытие замкнутое по всей площади керна.

Все катоды имели одинаковую площадь исследуемой поверхности $7.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Катод №1 - с неотформованным М-покрытием, катод №2 - после работы в макете СВЧ-прибора 1300 часов, катод №3 - после работы 3530 часов. Исследование МНОК №3 проводили без травления и с травлением поверхностного слоя аргоном в установке Оже-спектроскопии на глубину 50 нм.

Нанесение М-покрытия катодов 1 и 2 проводилось в одинаковых условиях в оправке из стали. Напыление эмиссионного покрытия катода 3 проводилось в другой партии в оправке из кобальта. Чтобы не ухудшить состав поверхности, катод № 2 работал с малым токоотбором $1,2 \text{ А/см}^2$ в непрерывном режиме в течении 1300 часов. За время его работы в макете прибора ухудшений по эмиссионным параметрам не было.

МНОК № 3 также показал хорошие эмиссионные свойства в непрерывном режиме с начальной плотностью тока $0,6 \text{ А/см}^2$. Для искусственного ухудшения эмиссионных свойств этого катода, после 500 часов работы с него кратковременно отбирался ток большой плотности до 14 А/см^2 . После отбора тока большой плотности у катода №3 произошло резкое падение эмиссии однако он не снимался с испытаний до срока службы 3530 часов, эмиссия у него не восстановилась.

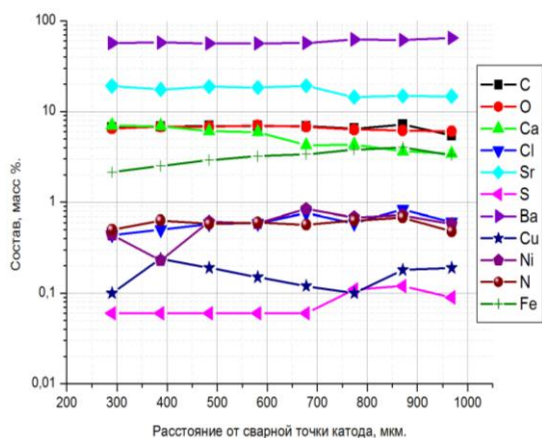
После работы 3530 и 1300 часов оба катода были демонтированы из макетов для проведения исследования состава поверхности.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

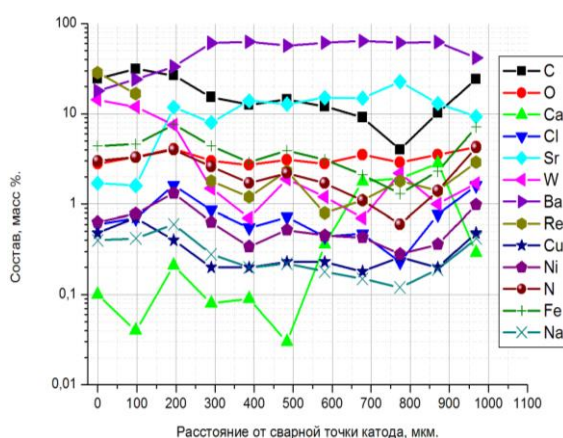
На рисунке 1 а показано распределение элементов на поверхности неотформованного МНОК №1, рассчитанное по Оже-спектрам. Исследовалась покрытая часть зерна длиной 700 мкм, так как при нанесении М-покрытия часть зерна от сварной точки (подогревателя) протяженностью 300 мкм была скрыта под маской оправки. Наибольшую концентрацию на поверхности катода имеют активные элементы Ва, Sr, С и О. Содержание атомов Са составляет 3-6%. Отношение средних значений концентраций элементов Ва:Sr:Са составляет 59:17:5. На поверхности зерна обнаружено до 4 % атомов железа. Менее 1 % составляют концентрации Ni, N, Cu. На поверхности имеются вредные для катода примеси – Cl, S. Соотношение активных элементов М-катода вдоль поверхности зерна остается неизменным в пределах точности измерений.

На рисунке 2 а показана недокальная характеристика МНОК №2 со сроком службы 1300 часов. Характеристическая точка имеет перегиб при накале 250 мА. После первых 50 часов тренировки произошло незначительное уменьшение эмиссии в низкотемпературной области, после выключения геттера. В течение 1300 часов работы МНОК происходил рост эмиссии. После 1300 часов работы катод был демонтирован из макета прибора для исследования элементного состава поверхности.

На рисунке 1 б показано распределение концентрации элементов на поверхности МНОК №2 после срока службы 1300 часов при отборе тока плотностью $1,2 \text{ А/см}^2$. Анализ рисунка 1 б показывает, что на ранее свободной от покрытия части зерна на длине до 300 мкм от подогревателя также имеется пленка М-покрытия.

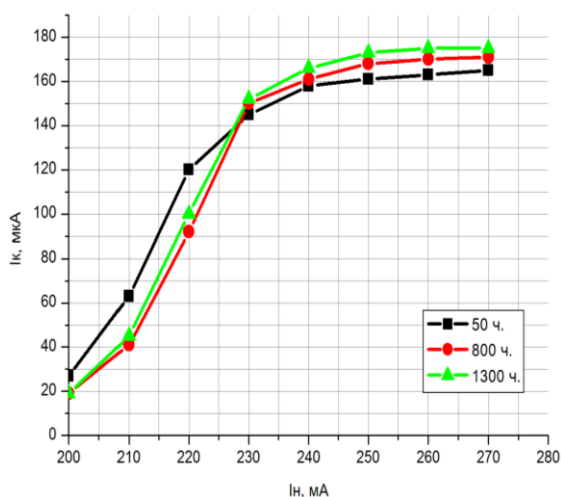


а

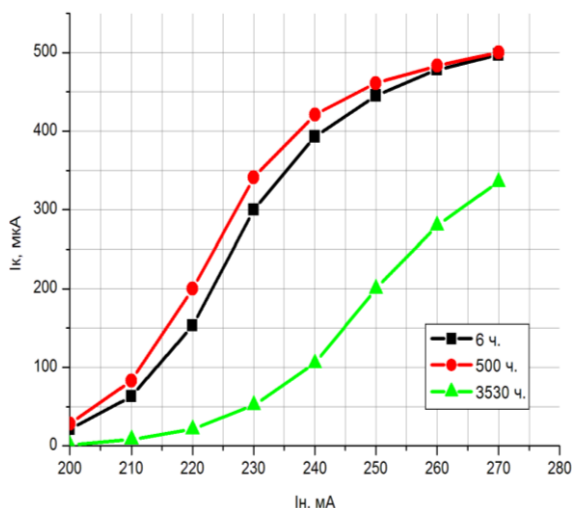


б

Рисунок 1. Распределение элементов на поверхности неотформованного МНОК (а) и на поверхности МНОК после срока службы 1300 часов при отборе тока плотностью 1,2 А/см² (б)



а



б

Рисунок 2. Эмиссионные характеристики МНОК со сроком службы 1300 часов при отборе тока плотностью 1,2 А/см² (а) и 3530 часов (б) при начальной плотности тока 0,6 А/см²

Возможно произошло осаждение элементов покрытия при испарении или миграция атомов активных элементов. На длине керна от 300 до 900 мкм от подогревателя концентрации Ba, Sr и других активных элементов, кроме Ca почти не изменились. По всей длине керна соотношение Ba и Sr изменяется слабо. Отношение средних значений концентраций элементов Ba:Sr:Ca составляет 50:11:0,7. Концентрация Ba и Sr возрастает при удалении от подогревателя вдоль керна на протяжении 300 мкм. Уменьшение концентрации активных примесей вблизи подогревателя связано с тем, что в этой области керн имеет максимальную температуру (около 750-800°C при формовке и начальном активировании катода, 600-620°C при работе катода). Температура на конце керна на 20-30°C меньше, что установлено при пирометрировании катода в стеклянной лампе. Из рисунка 1 б видно, что вблизи подогревателя наибольшую концентрацию имеют атомы W, Re, C, Ba, наименьшую - атомы Ca, Cu, Na, Cl (менее 1%). Атомов Ig на поверхности М-покрытия не обнаружено. Концентрация O на поверхности керна составляет около 4%, что меньше чем у неотформованного МНОК. В М-покрытии обнаружена относительно большая концентрация атомов Fe (4%), что может быть связано с электронной бомбардировкой оправок катода, содержащих Fe.

В работе [5] при масс-спектрометрическом исследовании было показано, что

основными продуктами испарения МНОК на никелевом керне являются ВаО, Ва, Sr, а во время формовки катода - CO₂, углеводороды различного состава, натрий, небольшое количество ВаСl. Присутствие ионов Cl и S связано со следами их выделения из арматуры вакуумной камеры в процессе нанесения М-покрытия.

На рисунке 2 б представлены результаты испытания на долговечность МНОК №3 со сроком службы 3530 часов, которые свидетельствуют о падении тока эмиссии после 500 часов работы при кратковременном токоотборе с катода более 14 А/см².

На рисунке 3 а показано распределение концентрации элементов на поверхности МНОК № 3, рассчитанное по Оже-спектрам. Сильное истощение активных элементов покрытия в области, близкой к подогревателю произошло в период времени с 500 до 1000 часов работы МНОК, когда с катода отбирался ток повышенной плотности. Ва и Sr на поверхности имеют наибольшую концентрацию, которая возрастает при удалении от подогревателя. На расстоянии 470 мкм от подогревателя концентрация Sr превышает концентрацию Ва, а затем убывает (рисунок 3а). Вблизи подогревателя на поверхности обнаружены атомы W, Ir, Re. На расстоянии до 370 мкм от подогревателя концентрация Re превышает концентрацию W и Ir. Из ЦЗМ эмиссионного покрытия Са имеет наименьшую скорость испарения [1]. Кроме процесса испарения происходит процесс диффузии активных элементов от подогревателя вдоль керна катода под действием градиента температур. На всей длине керна концентрация атомов С превышает концентрацию О и Са. Наиболее сильное обеднение поверхности атомами Ва, Sr, Са, О происходит на длине 370-400 мкм от подогревателя. Отношение средних значений концентраций элементов Ва:Sr:Са составляет 39:22:2.

Анализ поверхности МНОК №3 после травления слоя на глубину 50 нм (рисунок 3 б) показывает, что на длине керна до 260 мкм от подогревателя концентрация W превышает Ir и Re. Концентрация Са в М-покрытии постепенно возрастает и на расстоянии от 350 мкм до 650 мкм от подогревателя превышает концентрацию Sr, О и С. Отношение средних значений концентраций элементов Ва:Sr:Са составляет 37:18:10. Наблюдается различие в распределении атомов О и С в объеме и по поверхности в средней части керна. Концентрация атомов С резко уменьшается по сравнению с покрытием без травления. В средней части керна концентрация О превышает концентрацию С. Вблизи подогревателя и на конце керна концентрация О меньше концентрации С. На расстоянии 50-100 мкм от подогревателя обнаружено содержание примесей Cu и Ni менее 1%. На поверхности М-покрытия без травления концентрация О меньше чем при травлении слоя. В данном катоде на поверхности и на глубине слоя 50 нм от поверхности атомов Fe не обнаружено.

Известно, что при обеднении поверхности ОК окисью бария работа выхода катода растет и ток эмиссии падает [1].

Наложение электрического поля и токоотбор повышенной плотности до 14 А/см² существенно ускоряют потерю активных элементов - Ва, Sr, О, что приводит к деградации эмиссионных свойств и сокращению срока службы М-катода.

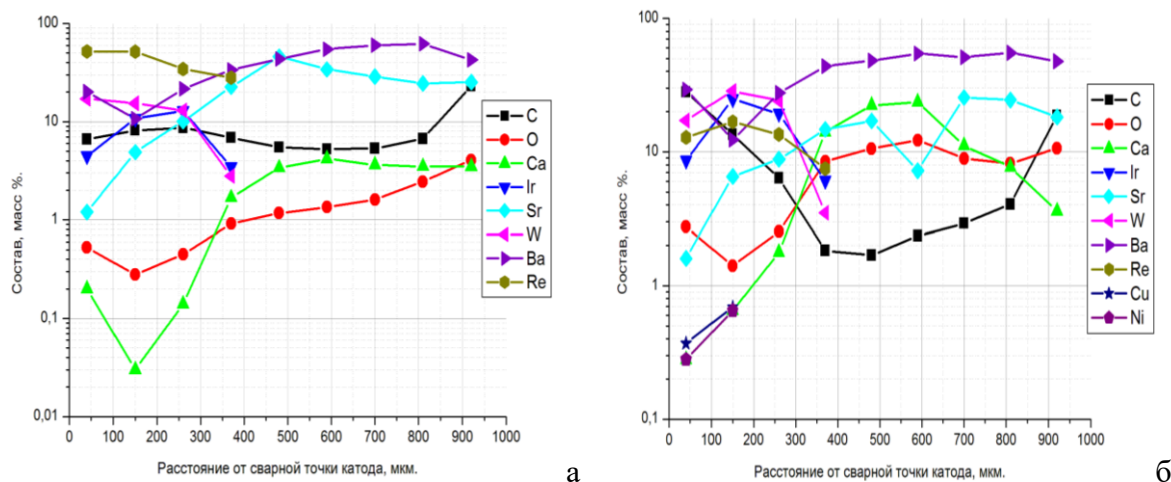


Рисунок 3. Распределение элементов на поверхности МНОК №3 без травления поверхности (а) и с травлением на глубину~50 нм (б)

4. Заключение

Исследование элементного состава поверхности МНОК методом Оже-спектроскопии показало, что при повышенном токоотборе деградация эмиссионных свойств МНОК в данной конструкции связана с существенным уменьшением концентрации атомов Ва, Sr, О на длине керны до 400 мкм от подогревателя и изменением соотношения Ва:Sr:Са на всей эмиссионной поверхности. Возможный механизм: ускоренное испарение Ва, ВаО при котором эмиссионная поверхность катода обогащается SrО и СаО с большей работой выхода.

Приведенные результаты показывают, что стабильное значение эмиссии в процессе работы МНОК наблюдается, если соотношение концентраций Ва:Sr:Са на поверхности и в объеме М-покрытия мало изменяется во времени.

Список литературы

1. Никонов, Б.П. Оксидный катод / Б. П. Никонов. -Москва. -Энергия, 1979.-С. 185-186
2. Дружинин, А. В. Новый эффективный термокотод /А. В.Дружинин, Ю. А. Кондрашенков // Радиотехника и электроника. -1973. -Т. 18, №7.-С. 15-31.
3. Жабин, Г. А. О технологии изготовления молекулярно-напыленных оксидных катодов с повышенной плотностью тока / Г.А. Жабин // Сборник статей VII Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ» - Санкт-Петербург. СПбГЭТУ, 28-31 мая 2018.-С.182-186.
4. Жабин, Г. А. Молекулярно-напыленный оксидный катод с повышенной до 10 А/см² плотностью тока / Г. А. Жабин, З. М. Магамеднебиев, А. Н. Пашков // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ - техника. -2018. -Вып. 3 (538). - С. 50-58.
5. Клементьев, Ю.Ф. Масс-спектрометрическое исследование продуктов испарения молекулярно-напыленного оксидного катода / Ю.Ф. Клементьев, А.Я Князев, Е.Н. Лифанцев // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ.- 1986.- Вып. 10(394).- С.23-27.