

УДК 537.534:537.31

## АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОЭМИТТЕРОВ ИОННЫМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

© 2024 г. С. С. Волков<sup>а,\*</sup>, Т. И. Китаева<sup>б,\*\*</sup>, С. В. Николин<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное ордена Суворова дважды Краснознаменное командное училище им. генерала армии В.Ф. Маргелова, Рязань, 390007 Россия

<sup>б</sup>АО “Завод цветных металлов и сплавов”, Рязань, 390014 Россия

<sup>с</sup>АО “Плазма”, Рязань, 390014 Россия

\*e-mail: volkovstst@mail.ru

\*\*e-mail: kitaeva\_46@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2023 г.

После доработки 23.03.2024 г.

Принята к публикации 23.03.2024 г.

Исследованы температурные зависимости состава внешних моноатомных слоев поверхности термоэмиттеров: оксидного, скандатного, торированного вольфрамового и карбидных катодов методами рассеяния ионов низких энергий, атомов отдачи, оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов. Установлено, что поверхности оксидного, скандатного и вольфрам-ториевого катодов при рабочих температурах содержат моноатомную пленку активного материала (барий, торий), которая формируется на поверхности эмиттера при нагреве до рабочей температуры и растворяется в объеме при снижении температуры до комнатной. В результате активирования происходит накопление свободного бария в объеме кристаллов оксидов. Показано, что на поверхности карбида тантала имеется незначительное увеличение тантала и содержатся чужеродные электроотрицательные адатомы, (кислород, хлор, сера) не удаляемые при температурах 2500 К.

**Ключевые слова:** монослой, поверхность, катод, рассеяние ионов, оже-спектроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096024100126, **EDN:** SGXBWM

### ВВЕДЕНИЕ

На основе результатов исследований взаимодействия заряженных частиц с поверхностью в целях совершенствования технологических процессов производства электронной техники разработан ряд методов и физико-аналитическое оборудование [1–5] для диагностики поверхности и многослойных пленок [6–9]. В их число входит оборудование для методов масс-спектроскопии вторичных ионов [10], оже-электронной спектроскопии [11], рентгено-электронной спектроскопии [12], спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий [13, 14], туннельной и атомно-силовой микроскопии [15, 16], дифракционные методы [17]. В исследовательских и аналитических целях используют также более десятка разработанных других методов, реализованных

для практического применения в виде опытного и экспериментально-макетного оборудования. Суммарно аналитические возможности существующих методов принципиально позволяют решать преобладающее большинство технологических и даже исследовательских задач по созданию новых изделий, материалов и техпроцессов [6–9].

Одной из основных нерешенных научных задач эмиссионной электроники является нахождение непротиворечивого физического механизма работы для большинства пленочных эмиттеров, согласованного с общефизическими представлениями о поверхности. Считают, что высокая эмиссионная способность термо- и фотоэмиттеров, обусловлена формированием при активировании в процессе изготовления на поверхности эмиттера одного слоя атомов активной компо-

ненты (бария, цезия), называемого внешним или поверхностным монослоем. Однако стабильность эмиссионных характеристик эмиттеров в течение всего ресурса работы и срока службы приборов трудно объяснить устойчивостью сформированного монослоя к длительному воздействию остаточных газов и эмиссионных процессов. Решение этого вопроса ограничено отсутствием экспериментальных сведений о составе внешнего моноатомного слоя поверхности эмиттеров и динамике его изменения в зависимости от режимов изготовления и эксплуатации эмиттеров. Наиболее важными из них являются температурные зависимости состава внешнего монослоя атомов поверхности.

Целью настоящей работы являлось исследование состава поверхности пленочных эмиттеров с применением ионно- и электронно-зондовых методов анализа, в частности, спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий, масс-спектроскопии вторичных ионов, оже-электронной спектроскопии.

## АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Работа выполнена с использованием комплекса физико-аналитического оборудования, созданного в Научно-исследовательском технологическом институте (с участием авторов) для решения технологических задач в процессах разработки и производства изделий микроэлектроники, полупроводниковой техники, эмиссионной электроники и материалов электронной техники.

Для достоверного анализа состава внешнего монослоя поверхности разработано и использовано физико-аналитическое оборудование для спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий [18–20]. Энергия зондирующих ионов гелия, неона, аргона в спектрометрах составляла  $E_0 = 4\text{--}5000$  эВ, ток пучка зондирующих ионов  $I = 1\text{--}10$  нА, диаметр пучка 0.1–1.0 мм, угол рассеяния  $\theta = 135^\circ$ , угол отдачи  $\chi = 10^\circ\text{--}90^\circ$ , разрешение энергоанализатора  $R_a = 0.5\%$ , разрешение спектрометра  $R_c = 1\text{--}5\%$ , аппаратная чувствительность спектрометра  $Y_{\text{анп}} = 1 \times 10^4$  имп./нА, глубина анализируемого слоя  $\delta = 1$  моноатомный слой, аппаратный предел обнаружения спектрометра  $Y = 0.01\%$ .

Для исходного достоверного анализа полного состава приповерхностных слоев исследуемых объектов комплекс оборудования содержал оже-спектрометр [21–23] с цилиндрическим анализатором с разрешением  $R_A = 0.2\%$ , с электронной пушкой с диаметром пучка 1–100 мкм,

с током  $I_n = 1\text{--}100$  нА, с режимами спектрометра: статического и динамического послойного количественного анализа.

Измерительные камеры трех видов спектрометров [18, 19, 23] содержали анализатор Юза–Рожанского на поворотной платформе для реализации режимов рассеяния ионов и ионов отдачи  $\theta = 135^\circ$ , угол отдачи  $\chi = 10^\circ\text{--}90^\circ$  и цилиндрический анализатор с аксиальной ионной пушкой, задающие угол рассеяния  $\theta = 142^\circ$ .

Режим оже-спектроскопии осуществляли с использованием электронной пушки, расположенной вне анализатора сбоку [18, 21]. Одна из камер [21] содержала источники напыления бария и кислорода, коллектор заряженных частиц, работающий в режиме счета с пределом 3 имп./сек для режимов хемоэмиссии, фотоэмиссии, термодесорбции. Системы безмасляной откачки обеспечивали отсутствие неконтролируемого углерода и вакуум с давлением остаточных активных газов  $p < 1 \times 10^{-10}$  Торр.

Для обеспечения высокого предела обнаружения использован разработанный масс-спектрометр вторичных ионов [24–26] с квадрупольным масс-анализатором с разрешающей способностью  $M/\Delta M = 1$ , диапазоном масс 200 а.е.м., с дуоплазменной пушкой с пучками ионов  $O^+$ ,  $Ar^+$  с энергией  $E_0 = 10$  кэВ, с током пучка  $I_n = 1\text{--}1000$  нА, диаметром пучка до 1 мкм, с пределом обнаружения спектрометра  $Y = 2 \times 10^{16}$  ат/см<sup>3</sup>, с динамическим диапазоном  $D = 10^4$  по бору в кремнии с режимами анализа: статическим, растровым послойным с электронным окном и латеральных растровых изображений по трем элементам с наложением изображения в режиме регистрации вторичных электронов (рельефа) анализируемой области.

Спектрометры снабжены тест-объектами по кругу основных исследуемых элементов и содержащихся в них вероятных примесей для калибровки режимов работы и методиками для реализации перечисленных видов анализа. Для обеспечения достоверности получаемых результатов дополнительно использованы рентгено-электронный спектрометр, экспериментальное оборудование по изучению экзоэмиссии, хемоэмиссии, термодесорбции, спектрометры рассеяния ионов гипертермальных энергий (менее 100 эВ) и атомов отдачи [21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Оксидный катод*

Исследованы оксидные катоды стандартного двойного состава (50%  $BaCO_3$  + 50%  $SrCO_3$ ) [27]

с использованием катодных узлов с плоской дисковой эмитирующей поверхностью промышленных приборов в сборе.

Изменения элементного состава моноатомных слоев поверхности катода исследованы в процессах разложения карбонатов, их обезгаживания и термического активирования катодов в соответствии с технологическими режимами изготовления приборов, а также при напылении бария из внешнего источника. Измерения проводили при изменениях температуры от комнатной до рабочей.

Процесс получения эмиссионных характеристик катода заключался в следующем. Катодный узел с подогревателем закрепляли на держателе манипулятора спектрометра. После откачки сухим роторным и цеолитовыми (безмасляными) насосами проводили откачку турбомолекулярным и магниторазрядным насосами. Обезгаживание катода проводили в двух вариантах: при вакууме не ниже  $5 \times 10^{-5}$  Торр и при вакууме выше  $2 \times 10^{-4}$  Торр, используемых в процессах производства вакуумных ламп с оксидным катодом. Обезгаживание является процессом разложения карбонатов с удалением выделяющегося  $\text{CO}_2$ , и для катода заканчивается при температуре меньше рабочей  $T < 820\text{--}840^\circ\text{C}$  (или  $T \approx 1100\text{ K}$ ). Во время этого процесса в оксидном слое формируются кристаллы оксидов размерами порядка 5 мкм.

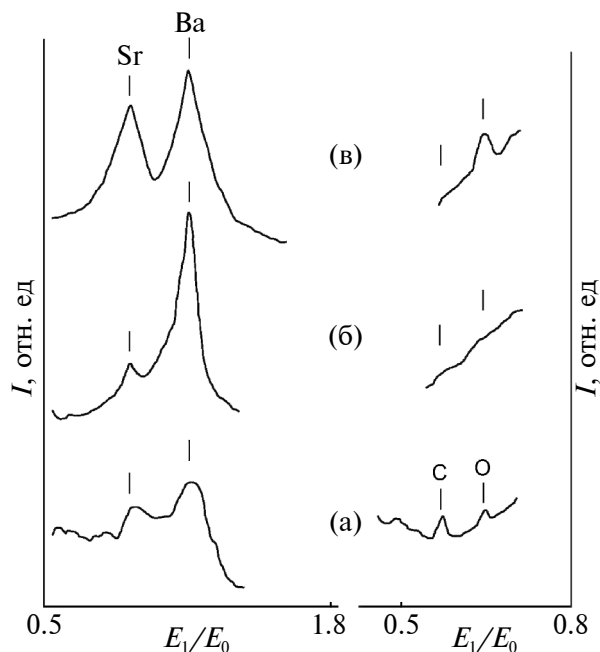
Для получения эмиссии с катода после разложения карбонатов и обезгаживания катод активируют дальнейшим ступенчатым повышением температуры в пределах менее 1200 K по индивидуально подобранным режимам для каждого промышленного прибора с учетом реальных условий производства. Практическим критерием режимов активирования является заданная плотность тока (в непрерывном режиме порядка  $200\text{--}500\text{ mA/cm}^2$ ), а физическим критерием — работа выхода электрона с поверхности. Для каждого прибора активирование завершается по достижении величины заданного техническими условиями анодного тока и выполнения выбранного опытным путем режима активирования [27].

Для анализа исходного состава поверхности карбонатов проводили обезгаживание эмиттера при выключенном нагреве в течение десятков минут. При достижении вакуума не ниже  $10^{-7}$  Торр проводили регистрацию спектров оже- и рассеянных ионов. Методом спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий установлено, что на начальном этапе обезгаживания при разложении карбонатов на поверхности катода содержатся атомы C, O, Sr, Ba (рис. 1а).

Спектр содержит существенную шумовую составляющую, типичную для необработанных поверхностей.

По окончании обезгаживания (1000–1100 K) элементный состав поверхности, согласно спектрам рассеяния ионов, изменяется: пик бария увеличивается, пики кислорода и углерода исчезают совсем, а пик стронция уменьшается, и состав поверхности характеризуется спектром (рис. 1б), указывающим на преимущественное содержание на поверхности атомов бария. Эмиссия с катода практически отсутствует, то есть на 3–4 порядка меньше, чем в рабочем режиме, и не оказывает влияния на процессы нейтрализации ионов при рассеянии.

Снижение температуры после обезгаживания до комнатной приводит к уменьшению в спектре рассеянных ионов пика бария, увеличению пика стронция и появлению пика кислорода (рис. 1в). В результате разложения карбонатов их составляющая  $\text{CO}_2$  десорбируется с катода, удаляется насосами, после чего пик углерода в спектрах больше не наблюдается. Пики бария и стронция являются более выраженными в сравнении со спектром для карбонатов (рис. 1а).



**Рис. 1.** Спектры рассеянных поверхностью оксидного катода ионов неона  $\text{Ne}^+$  (слева) и гелия  $\text{He}^+$  (справа): а — до разложения карбонатов,  $T = 300\text{ K}$ ; б — после разложения карбонатов, обезгаживания и активирования,  $T = 1100\text{ K}$ ; в — после активирования,  $T = 300\text{ K}$ . Энергия рассеянных ионов  $E_0 = 1700\text{ эВ}$ ; угол рассеяния  $\theta = 86^\circ$ ; ток зондирующего пучка ионов  $I = 1 \times 10^{-7}\text{ A}$ .

Уже при обезгаживании состав поверхностных слоев отличается от состава объемной части образца, а также от состава карбонатов, и оксидов; пик кислорода в спектре поверхности становится меньше уровня фона (рис. 1а), т.е. на поверхности слой бария полностью покрывает слой, содержащий кислород. Изменения соотношения пиков бария и стронция указывают на образование свободного бария на поверхности. При равном количестве карбонатов бария и стронция в составе оксидной массы разница в величинах их пиков в спектре их оксидов при комнатной температуре (рис. 1в) позволяет оценить соотношение ионного выхода бария и стронция. Меньшая в 1.5 раза величина пика стронция в сравнении с барием (рис. 1в) обусловлена меньшей величиной дифференциального сечения рассеяния. Вероятности сохранения заряда ионом гелия в процессе измерений при взаимодействии с атомами бария и стронция приблизительно одинаковы. С учетом этого из соотношения величин пиков бария и стронция 12:1 (рис. 1б) в спектре поверхности катода в конце обезгаживания (при  $T = 1100$  К) можно заключить, что поверхностная концентрация бария превышает концентрацию стронция в 8 раз. Полное экранирование кислорода атомами бария позволяет предполагать, что на поверхности микrokристаллов оксидов и стронция, и бария формируется слой толщиной более 0.8 монослоя. Образование трехмерных островков бария маловероятно, прежде всего, из-за высокой испаряемости второго монослоя атомов бария с первого монослоя в сравнении низкой с испаряемостью бария с поверхности оксида.

Согласно теоретическим представлениям, в процессе активирования катода после разложения карбонатов и обезгаживания при повышении температуры оксиды разлагаются преимущественно (или только) оксиды бария, с испарением атомов кислорода и накоплением атомов свободного или связанного в решетке атомов бария [28]. При связанном барии предполагается образование кислородных вакансий в решетке кристаллов оксида бария [29]. Наличие бария в решетке оксидов в свободном состоянии предполагается в виде избыточного бария, в виде междоузельных атомов внедрения. Такой вариант возможен после разложения стехиометричного оксида бария, испарения кислорода и частичного “залечивания” кислородных вакансий [27].

Из процессов обработки исходных карбонатов и наличия монослойной пленки атомов бария на поверхности катода можно заключить, что наличие свободного бария подтверждается температурными изменениями концентрации бария

на поверхности, а вопрос о наличии вакансий, очевидно, заключается в их концентрации по отношению к избыточному барию.

Уход кислорода при связанном в решетке барии создает кислородные вакансии в кристалле, изменяющие электронную структуру кристалла. Однако теоретических работ по изменению электронной структуры решетки кристалла вакансиями не встречается. В зонной модели активированных оксидов указывают донорные энергетические уровни, создаваемые только свободным барием [30]. Предполагают создание адатомами бария поверхностных донорных центров с энергетическими уровнями выше “дна” зоны проводимости, приводящими к закреплению уровня Ферми и, соответственно, к изгибу энергетических зон на поверхности, и к уменьшению работы выхода [31]. В работе [32] были предприняты попытки построения электронной зонной модели оксидного катода с кислородными вакансиями. Предположения об образовании кислородными вакансиями энергетических уровней в запрещенной зоне объемной части образца и поверхности кристалла оксида бария, наподобие донорно-акцепторных уровней и центров в полупроводниках и описанных выше системах, не сопровождаются какими-либо измерениями или даже численными теоретическими оценками. Вакансионный механизм работы оксидного катода рассматривали в более ранних работах [28], но также без сформулированной согласованной физической модели и без экспериментальных данных.

В преобладающем большинстве работ, посвященных оксидным катодам, физические механизмы и модели работы катода строятся в предположении образования избыточного свободного бария в решетке окиси бария. Кристаллы оксидов стронция, как правило, остаются вне обсуждения [33].

Из проведенных исследований в настоящей работе следует, что на спектрах рассеяния ионов пик стронция в сравнении с пиком бария при всех вариантах температурного воздействия не превышает величину сигнала для стехиометричного состава оксидов и уменьшается в 8–10 раз. Это наглядно показывает, что избыточного стронция в составе монослоя атомов поверхности не обнаружено. Послойный анализ показал, что избыточного стронция нет и в приповерхностном слое. В этом случае на новом уровне возникает вопрос о роли оксидов стронция в формировании эмиссионных характеристик катода. Вероятно, из-за большей ширины запрещенной зоны энергия связи бария на поверхности катода больше, чем

на оксиде бария, что уменьшает испарение бария с поверхности катода в целом.

Послойный анализ образца показал, что в приповерхностном слое нет типичного для других систем уменьшения концентрации бария по глубине от поверхности (для холодного катода). Это дополнительно указывает на не связанность атомов бария, сегрегирующих на поверхности при повышении температуры, с кристаллической решеткой оксида. При рабочей температуре катода режим послойного анализа не реализуем из-за быстрого восстановления удаляемого монослоя с поверхности.

При нагреве катода выше температуры обезгаживания (при активировании)  $T > 1100$  К вид спектра рассеянных ионов остается таким же, как после обезгаживания (рис. 1б). В процессе активирования концентрация бария в сравнении со стронцием несколько увеличивается, но пик стронция в спектре заметно присутствует все время в пределах не более 0.1 монослоя. Если состав поверхности катода после обезгаживания изменяется мало, то эмиссия увеличивается практически от нуля до номинальной величины ( $100\text{--}200$  мА/см<sup>2</sup>).

При охлаждении активированного катода до комнатной температуры пик бария уменьшается, пик стронция увеличивается и появляется пик кислорода. Все изменения на поверхности завершаются при температуре  $700\text{--}800$  К; спектр принимает вид, как на рис. 1в. Все последующие включения и выключения катода (нагрев—остывание) приводят к изменениям спектра рассеянных ионов, соответственно, между рис. 1в и 1б.

При исследовании поверхности оксидного катода методами оже- и масс-спектроскопии вторичных ионов существенных отличий поверхности от объема не наблюдали. Методом оже-спектроскопии можно заметить некоторое увеличение поверхностной концентрации бария при скользящем падении зондирующего электронного луча. Такой опыт может послужить дополнительным подтверждением результатов экспериментов по рассеянию ионов, но толкование результатов не может быть однозначным из-за аппаратных эффектов.

Энергия оже-пигов бария более 1 кэВ требует первичной энергии электронного пучка не менее 3 кэВ, что указывают на большую (много больше монослоя) глубину возбуждения и выхода оже-электронов. Пористая шероховатая поверхность эмиссионного покрытия из зерен кристаллов размерами около 5 мкм дополнительно резко снижает эффект уменьшения глубины возбуждения оже-электронов при скользящих

траекториях первичных электронов. Послойный анализ приповерхностных слоев методами оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов показал, что концентрация атомов бария в приповерхностном слое (по глубине) не отличается от концентрации в объемной части образца. Концентрация бария повышена только в поверхностном монослое; в приповерхностном слое концентрация бария соответствует объемной концентрации.

Таким образом, исходя из изменений состава поверхности при изменениях температуры от комнатной до температуры активирования катода ( $T = 1100\text{--}1120$  К), можно заключить, что в процессе разложения карбонатов и обезгаживания происходит частичное разложение оксида бария с образованием свободных атомов бария, которые сегрегируют на поверхности и образуют близкое к монослойному покрытие. При понижении температуры атомы с поверхности диффундируют в объем образца.

В процессе активирования с уменьшением работы выхода эмиттера над исследуемой поверхностью катода образуется электронное облако из эмитированных электронов, которое равномерно в одинаковой степени дополнительно нейтрализуют зондирующие ионы неона и гелия, что сказывается на спектре рассеянных ионов в виде уменьшения интенсивности более чем в два раза пропорционально всего спектра вместе с фоновой составляющей. При уменьшении температуры, а соответственно, эмиссии активированного катода, интенсивность спектра увеличивается, величины пиков восстанавливаются до исходных значений без эмиссии. Изменения величин пиков спектра в зависимости от величины эмиссии, точнее, электронного облака над поверхностью катода, связаны с физическими процессами зондирующих ионов и не вносят неопределенностей в результаты исследований состава поверхности катодов.

При активировании, согласно большинству авторов [27, 28, 33], происходит ослабление связей в кристаллах оксида бария, испарение кислорода и накопление избыточных атомов бария в решетках кристаллов оксидов (BaO, SrO). Так как эмиссионная способность катода формируется при активировании, то наличие уже имеющегося монослоя атомов бария на поверхности оксидного покрытия есть условие необходимое, но недостаточное для обеспечения электронной эмиссии с катода. Определяющим, однако более трудным для осуществления, является активирование объемной части оксидов, заключающееся в создании определенной концентрации избыточ-

ных атомов бария (по-видимому, как примесей внедрения) в кристаллах оксидов.

Эти результаты не согласуются с предположениями [28], что оксидный катод будет обеспечивать хорошую эмиссию, если объем зерен (кристаллов) будет иметь другой тип проводимости, чем поверхность. Модель “квазиизолированной поверхности”, по-видимому, нуждается в доработке. Для такой модели необходимо обеспечить очень большую диффузионную длину носителей заряда (электронов) в приповерхностной области, большую ширины  $p$ – $n$ -границы и создать высокую плотность электронного потока к поверхности в  $p$ -области, что существенно труднее в сравнении с  $n$ -областью.

Не согласуется с экспериментом и предположение [27] о роли объемной части кристалла как резервуара для избыточного бария. В таком случае при наличии монослоя на поверхности после разложения карбонатов должна быть уже хорошая эмиссия. Резерв свободного бария, видимо, является условием необходимым со всей очевидностью для обеспечения рабочего ресурса катода, но и не только для восполнения неизбежно испаряющегося бария. Для создания эмиссии с поверхности нужно прежде обеспечить малую работу выхода электронов с поверхности, наличие высокой концентрации свободных электронов в объеме и их перемещение к поверхности. Все три условия являются необходимыми и вместе с наличием поверхностного монослоя достаточными для формирования высокой эмиссионной способности катода.

При отсутствии свободного бария, согласно электронной теории, при ширинах зоны проводимости и запрещенной зоны 4 и 2 эВ соответственно кристаллы оксиде бария можно отнести к диэлектрикам. Свободный барий, являясь в оксиде бария донорной примесью, увеличивает проводимость катода до уровня проводимости металлов.

При отсутствии достаточной концентрации атомов бария как доноров в объеме и при наличии монослоя бария на поверхности с увеличением токоотбора с катода создается большое падение напряжения на оксидном слое. С помощью измерений работы выхода электронов с поверхности для таких катодов вследствие наличия монослоя бария на поверхности получают приемлемые значения работы выхода, характеризующие высокую эмиссионную способность катода, а поперечное падение напряжения в катоде объясняют образованием запорного слоя на границе оксидного слоя и подложки (обычно никелевой) [33]. Отметим,

что измерения работы выхода, особенно прецизионные, как правило, проводят при особо малых токах эмиссии (от десятых долей до нескольких единиц мкА/см<sup>2</sup>). В качестве причины образования запорного слоя приводят сегрегацию различных примесей, в частности, кремния из никелевой подложки катода. Такая причина не исключена, но наиболее вероятной является уменьшение объемной проводимости зерен оксида бария вследствие истощения запаса свободного бария как объемных доноров.

Спектр рассеянных ионов холодного катода после активирования принимает такой же вид, как после обезгаживания (рис. 1в). Последующий нагрев катода до рабочей температуры вновь приводит к образованию монокатодной пленки бария на поверхности.

Таким образом, пленка атомов бария формируется на поверхности катода уже после обезгаживания. Эта пленка не стационарна на поверхности, как предполагали во всех работах по изучению пленочного механизма оксидного катода [27, 28], а формируется при каждом включении катода и диффундирует в объем катода при выключении. Температурная граница появления и исчезновения пленки находится в пределах 600–700 К. Как показали измерения, инерционность диффузионных процессов сравнима с тепловой инерционностью катода, меньшей нескольких секунд. Предположительно, диффузия атомов бария при охлаждении катода происходит, в основном, в объем кристаллов оксидов, то есть имеет место обратимая сегрегация атомов Ва в зависимости от изменения температуры. Выход атомов Ва на поверхность можно объяснить радиусной теорией сегрегации атомов в твердых растворах [34], согласно которой чем больше размер растворенных атомов в сравнении с постоянной решетки кристалла, тем они подвижнее в решетке и при меньших температурах выходят на поверхность. Труднее объяснить перемещение атомов бария в объем при остывании.

Приведенные предположения подтверждены тем, что для всех типов пленочных катодов атомы активирующей примеси являются наиболее тяжелым компонентом. Можно ожидать, что у пленочных катодов, представляющих собой твердый раствор, при рабочей температуре на поверхности образуется монокатодная пленка из атомов с наибольшим диаметром.

При напылении монокатодной пленки бария на поверхность холодного катода атомы Sr и O были полностью покрыты слоем бария, и спектр рассеянных ионов содержал только пик бария.

С нагревом катода напыленная пленка растворялась в оксидном слое еще при  $T < 600\text{--}700$  К и спектр рассеянных ионов после охлаждения катода принимал вид, представленный на рис. 1в. В результате растворения в оксидном слое около десяти напыленных монослоев бария пик бария в спектре холодного катода заметно увеличился, а пик стронция уменьшился. Это показывает, что в экспериментах по формированию монослоя бария на поверхности катодов путем напыления из внешнего источника [27] происходило, в основном, активирование объемной части образца. Напыляемый барий повышал объемную концентрацию растворенного бария и создавал тем самым более благоприятные условия для формирования монослоя атомов на поверхности катода.

С учетом установленной нестационарности пленки атомов бария на поверхности в зависимости от температуры по-новому могут быть объяснены и результаты исследований проводимости  $\sigma$  оксидного слоя [28]. В частности, излом на зависимостях  $\lg \sigma = f(1/T)$ , где  $\sigma$ ,  $T$  — проводимость и температура оксидного слоя, может быть связан не только с проводимостью электронного газа в порах, но и образованием монокатодной пленки бария на поверхности кристаллов оксидов.

Пленка бария повышает концентрацию электронов в приповерхностной области, и, соответственно, проводимость поверхности. Вследствие этого можно предположить, что в низкотемпературной области (до точки излома зависимости) проводимость оксидного слоя определяется объемной проводимостью оксидов; в высокотемпературной области — поверхностной проводимостью оксидов и проводимостью электронного газа в порах. При температурах формирования пленки наблюдается значительная нестабильность проводимости, а также эмиссионных параметров катодов.

Высокая подвижность избыточного бария и существенные изменения элементного состава поверхности при нагреве значительно усложняют или делают невозможным экстраполяцию результатов низкотемпературных измерений на область рабочих температур катода. Так, например, некорректным является сравнение результатов измерений работы выхода  $e\phi$ , получаемых при разных температурах методом контактной разности потенциалов и методом полного тока. Методом контактной разности измеряют работу выхода оксидов без пленки бария на поверхности, а методом полного тока — с пленкой бария. Температурная динамика монослоя бария на поверхности впервые обнаружена в работе [35]. В работе

[36] проведены исследования активированного оксидного катода при комнатной температуре методами оже-спектроскопии и ионного рассеяния, показавшие отсутствие пленки бария на катоде. На этом основании в работе [36] сделан вывод в пользу объемного механизма работы оксидного катода. В последующей работе [37] исследован катод в нагретом состоянии и получено повышение концентрации бария на поверхности при нагреве.

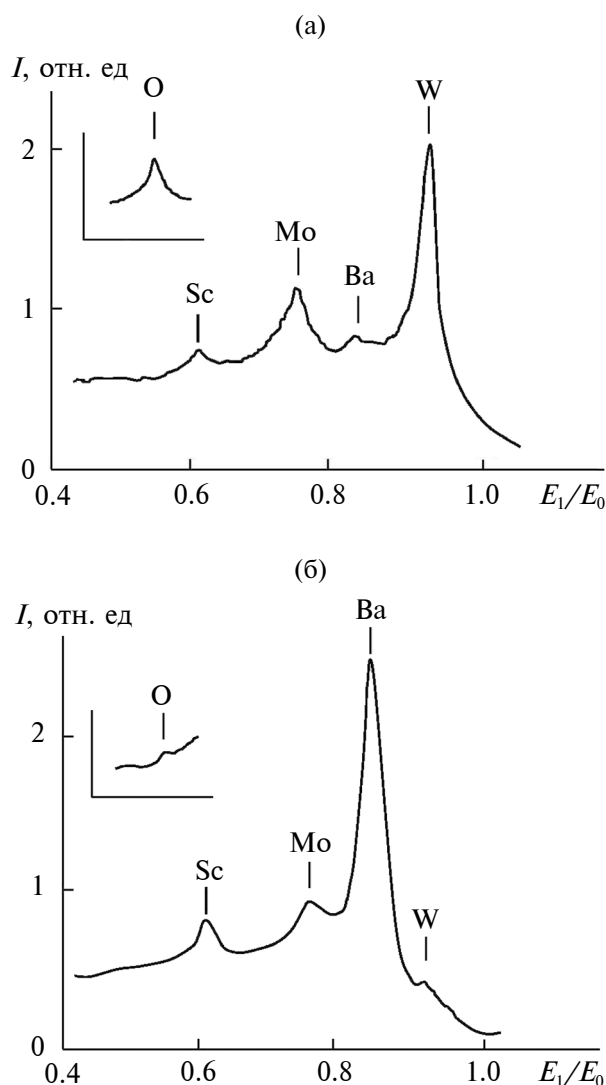
#### *Скандатный катод*

Методом спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий исследован состав поверхности импрегнированного скандатно-бариевого катода  $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$  с вольфрам-молибденовой основой. Условия анализа: энергия рассеянных ионов неона  $\text{Ne}^+$  и гелия  $\text{He}^+$  составляла  $E_0 = 2000$  эВ; угол рассеяния в спектрометре с цилиндрическим анализатором  $\theta = 142^\circ$ ; ток зондирующего пучка ионов  $I = 1 \times 10^{-8}$  А. Использование двух типов зондирующих ионов обеспечивает разрешение сигналов от всех компонентов катода. Основной особенностью катода является кратковременная устойчивость к парам воды и попаданию атмосферы воздуха на его поверхность. Оксиды на поверхности, в том числе оксид бария, будучи в составе катода, не гидролизуются. Предположительно, механизм работы катода соответствует работе вольфрам-бариевого и оксидно-бариевого катодов [7]. В работе [32] разработана модель физического механизма работы скандатных катодов на основе активной роли кислородных вакансий. Необходимо отметить, что приведенная зонная модель в этой работе имеет дискуссионный характер.

Считают, что в процессе подготовки катода к работе при повышении температуры исходное соединение разлагается на оксид бария  $\text{BaO}$  и равновесную устойчивую фазу  $2(\text{BaSc}_2\text{O}_4)$ . Далее эмиссионные свойства определяют, как для обычного импрегнированного  $\text{Ba}\text{--}\text{BaO}\text{--}\text{W}$ -катода. Работа выхода катода при  $T = 1400$  К равна  $e\phi = 2$  эВ (меньше работы выхода чистого бария), что указывает на пленочный характер поверхности в виде слоя бария на смешанном твердом растворе оксида бария, вольфрама и молибдена и на нерешенный вопрос длительной устойчивости монокатодной пленки бария.

На рис. 2 приведены спектры рассеяния ионов неона  $\text{Ne}^+$  и гелия  $\text{He}^+$  на поверхности активированного импрегнированного скандатно-бариевого катода, полученные при комнатной (рис. 2а) и рабочей (рис. 2б) температурах.

При температурах, близких к рабочей, в некоторой мере повышается концентрация скандия,



**Рис. 2.** Спектры рассеянных поверхностью активированного импрегнированного скандатно-бариевого катода ионов неона  $\text{Ne}^+$  и гелия  $\text{He}^+$  (на вставке) при: а — комнатной,  $T = 300$  К; б — рабочей,  $T = 1400$  К температурах. Энергия рассеянных ионов  $E_0 = 2000$  эВ; угол рассеяния  $\theta = 142^\circ$ ; ток зондирующего пучка ионов  $I = 1 \times 10^{-8}$  А.

роль которого в повышении эмиссии остается невыясненной, как и роль стронция в оксидном катоде. Как видно из спектров, при нагреве катода до рабочей температуры атомы бария покрывают поверхность вольфрама и молибдена; при его охлаждении до комнатной температуры ( $T = 300$  К) они диффундируют в объем катода. При комнатной температуре уменьшается пик скандия и увеличивается пик кислорода, а при рабочей температуре наоборот, пик скандия увеличивается, пик кислорода — исчезает. Это может быть объяснено миграцией поверхностных атомов кислорода на соединение скандия при комнатной температуре. С повышением температуры

происходит сегрегация атомов бария из объема катода на его поверхность, а атомы кислорода мигрируют от скандия под слой атомов бария. Резервом испаряющегося с поверхности бария и кислорода является объемная активная масса катода. Высокая плотность импрегнированной активной массы в сравнении со слоем оксидов стронция и бария и безынерционность формирования и ухода монослоя бария в обоих типах катодов — оксидного и скандатного — указывают на объемный характер перемещения атомов бария. Эксперименты однозначно подтверждают наличие монокатомной пленки бария на вольфраме и молибдене при рабочей температуре и диффузию атомов бария в объем катода. В отличие от оксидного катода, при комнатной температуре на поверхности скандатного катода барий отсутствует полностью, что объясняет устойчивость активированного катода к кратковременным воздействиям атмосферы.

#### *Вольфрам-ториевый катод*

Аналогичные закономерности наблюдали при исследовании элементного состава поверхности катода из торированного вольфрама, содержащего 1.5 вес. % тория, методом рассеяния ионов низких энергий. При нагреве катода до рабочей температуры поверхность обогащается атомами тория, диффундирующими обратно в объем при охлаждении катода. В экспериментах с вольфрам-ториевым катодом в составе поверхности кислород не наблюдали. Работа выхода чистого тория  $e\phi_{\text{Th}} = 3.4$  эВ, работа выхода вольфрама  $e\phi_{\text{W}} = 4.52$  эВ, торированного вольфрама  $e\phi_{\text{Th-W}} = 2.6-2.8$  эВ. Это подтверждает, что именно вследствие возникновения на поверхности катода монослоя тория происходит уменьшению работы выхода торированного вольфрама.

Эксперименты с разными типами катодов позволяют предполагать, что активирование катода и формирование монокатомной пленки на поверхности есть процесс создания, во-первых, твердого раствора матрицы с активирующей примесью нужной концентрации и, во-вторых, условий обратимой сегрегации активирующих атомов на поверхности при изменении температуры. Вольфрам-ториевый катод не содержит пор и обеспечивает образование ториевой монокатомной пленки на поверхности посредством обратимой объемной диффузии в зависимости от температуры по решетке вольфрама.

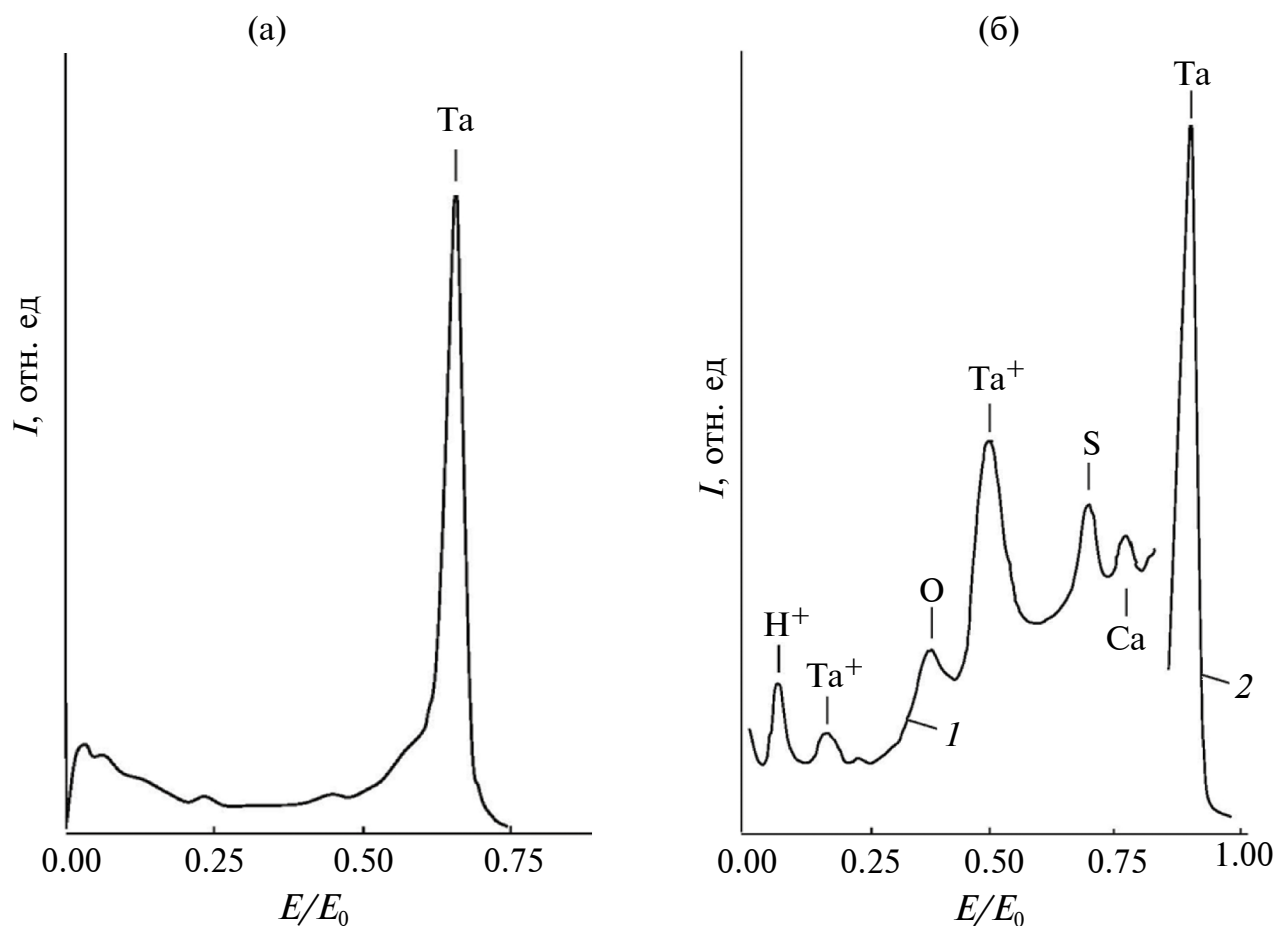
Импрегнированные катоды изготавливают с целью обеспечения величины проводимости, сравнимой с проводимостью металлов, при большом токе с помощью устранения пористости

активной массы. Изменения состава поверхности происходят практически одновременно с изменениями температуры катодов. Отдельные измерения миграции тория по поверхности вольфрама при комнатной температуре показали расплывание резкого края ступеньки напыленного тория в ширину со скоростью меньше 1 мкм за сутки, что дополнительно подтверждает объемно-диффузионный характер образования монослойной пленки тория на вольфраме.

По аналогии можно считать, что в импрегнированных катодах с плотной структурой и в пористых оксидных катодах температурные изменения состава поверхности происходят преимущественно вследствие обратимой объемной диффузии с сегрегацией моноатомного слоя на поверхности при нагреве и с растворением сегрегированных атомов в объем при охлаждении катода до комнатной температуры.

### Карбидные катоды

В качестве высокотемпературных эмиттеров используют карбиды — соединения тугоплавких металлов с углеродом, например ZrC, TaC, UC. Их формируют на поверхностях металлов в виде покрытий, а также используют объемные образцы карбидных соединений. Эмиссионные свойства карбидного соединения зависят от вида металлов составе, способа изготовления и предварительной термообработки. Механизм работы карбидов в качестве эмиттеров изучен мало [38]. Физический механизм эмиссии в общем виде имеет два варианта: поверхностный и объемный. Для уточнения варианта механизма работы карбидного катода нами была поставлена задача определения элементного состава поверхности на примере катода из карбида тантала при комнатной температуре и при температурах выше 2500 K.



**Рис. 3.** Спектры рассеянных поверхностью эмиттера из карбида тантала ионов  $\text{Ne}^+$  и ионов отдачи при бомбардировке поверхности ионами неона  $\text{Ne}^+$  с энергией  $E_0 = 2$  кэВ, при угле падения  $\alpha = 20^\circ$ ; углах рассеяния и  $\theta = 120^\circ$  (а) и отдачи  $\chi = 40^\circ$  (б). На рис. 3б для удобства сравнения кривая 1 увеличена в пять раз, кривая 2 уменьшена в два раза.

На оже-спектрах наблюдали стабильные пики металла и углерода, отношение величин которых соответствовала атомным концентрациям. Химическое соединение TaC имеет широкую область гомогенности, которая составляет 41.5–49.5 ат. % углерода, что отвечает соединениям  $\text{TaC}_{0.73}$  —  $\text{TaC}_{0.96}$ . Пик углерода с энергией 272 эВ в оже-спектре отображается в двух разных формах, характеризующих адсорбированный углерод и атомы C, находящиеся в сильной химической связи. Характерная форма пика углерода в оже-спектре на нарастающем склоне указывает на зарядовую связь атомов углерода с соседними атомами, что подтверждает карбидную связь с танталом. Так как глубина выхода оже-электронов больше размера элементарной ячейки решетки карбида, то кристаллографическую ориентацию поверхности этим методом выяснить не удастся.

В спектре рассеянных ионов неона (рис. 3а) наблюдали только пик тантала. Большая разница в размерах атомов углерода и металла усложняет выяснение дипольно-ориентационных эффектов. Пик тантала может быть обусловлен свободными атомами или повернутыми диполями Ta–C. Потенциальный рельеф поверхности более неравномерен в сравнении с пленочными катодами, что способствует повышению неравномерности адсорбционных свойств поверхности.

Для обнаружения легких элементов в первом монослое поверхности был разработан и применен метод спектроскопии атомов отдачи. В спектрах рассеяния (рис. 3а, 3б) хорошо выделяется только пик рассеяния от тантала. В спектре атомов отдачи (рис. 3б) большой пик положительных ионов отдачи углерода  $\text{C}^+$  также указывает на связанность углерода в решетке. В рамках настоящей работы с помощью опытов с кристаллами щелочно-галогенидных соединений установлено, что атомы отдачи вылетают с поверхности в том зарядовом состоянии, в котором они находятся в кристаллической решетке до взаимодействия с первичным ионом.

Регистрация спектров рассеяния на поверхности карбида тантала показала, что изменения соотношения величин пиков рассеянных ионов от тантала и выбитых ионов отдачи углерода указывают на некоторое относительное увеличение поверхностной концентрации атомов тантала на поверхности при нагреве кристалла. Совместное применение методов атомов отдачи и рассеяния ионов для изучения карбида тантала позволило получить спектр всех элементов на поверхности, включая водород (рис. 3б). Поверхность содержит примеси серы, кальция, кислорода, и даже водорода. Выход указанных элементов

в виде ионов указывает на их хемосорбированное состояние на поверхности или в состояниях отдельных атомов или их групп, не образовавших химических связей с атомами поверхности образца. Важно, что все обнаруженные элементы действуют на эмиссионные свойства негативно, повышают потенциальный порог вылета электронов на поверхности. По изменениям пиков углерода и тантала в спектрах рассеянных ионов обнаружено заметное повышение концентрации тантала на поверхности с температурой, что также указывает на пленочный механизм работы катода. Изменения зарядового состояния атомов металла (химическая связь с C в объеме и дипольная хемосорбция на поверхности) указывают на уменьшение работы выхода из-за образования электроположительного дипольного слоя, возникающего, вероятнее всего, за счет поворотов положений связей C–Ta. Однако более важным являются сведения о наличии отравляющих адсорбированных элементов на поверхности карбида тантала, очищенного в соответствии с технологическими требованиями.

## ВЫВОДЫ

Проведены экспериментальные исследования состава внешних монослоев термоэмиттеров: оксидного, скандатного, торированного вольфрамового и карбидных катодов.

Установлено, что поверхности оксидного, скандатного и вольфрам-ториевого катодов при рабочих температурах содержат монокристаллическую пленку активного материала (барий, торий), которая формируется на поверхности эмиттера при нагреве до рабочей температуры и растворяется в объеме при снижении температуры до комнатной.

Показано, что на поверхности карбида тантала при температурах выше 2500 К содержатся чужеродные атомы (кислород, хлор, сера), подавляющие эмиссионную способность эмиттера.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхностей материалов. Киев: Наукова думка, 1982. 399 с.
2. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электрон-

- ная спектроскопия. / Ред. Боровский И.: Мир, 1971. 493 с.
3. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. / Ред. Раховский В.: Мир, 1981. 467 с.
  4. Протопопов О.Д., Полонский Б.А. // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология производство и оборудование. 1986. Вып. 9. С. 84.
  5. Волков С.С., Шевченко Н.П. Физико-аналитические методы диагностики элементного состава и структуры материалов. Рязань: РВАИ, 2008. 311 с.
  6. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
  7. Киселев А.Б. Металлооксидные катоды электронных приборов. М.: Изд-во МФТИ, 2002. 240 с.
  8. Технология СБИС. Книга 1. / Ред. Зи : Мир, 1986. 404 с.
  9. Шука А.А. Нанoeлектроника. М.: Лаборатория знаний, 2019. 342 с.
  10. Черепин В.Т. Ионный зонд. Киев: Наукова думка, 1981. 321 с.
  11. Протопопов О.Д. // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология производство и оборудование. 1985. Вып. 10. С. 74.
  12. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.: Мир, 1987. 600 с.
  13. Курнаев В.А., Машикова Е.С., Молчанов В.А. Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Атомиздат, 1985. 192 с.
  14. Шунне Г.Н. Вопросы электронных и ионных эмиссий (виды эмиссий). Учебное пособие. / Ред. Овсянникова Н.П. Рязань: РГРТА, 2006. 84 с.
  15. Binning G., Rohrer Y. // IBM J. Res. Develop. 1986. V. 30. № 4. P. 355.
  16. Вольф Е.Л. Принципы электронной туннельной спектроскопии. Киев: Наукова думка, 1990. 454 с.
  17. Андронов А.Н., Пронина Н.А. Изучение структуры поверхности методом дифракции медленных электронов (ДМЭ): Учебное пособие. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1997. 45 с.
  18. Волков С.С., Денисов А.Г., Кратенко В.И., Сенькин И.Ф., Толстогузов А.Б., Протопопов О.Д., Шагимуратов Г.И. // Электронная промышленность. 1990. № 10. С. 13.
  19. Волков С.С., Гутенко В.Т., Дмитриевский Ю.Е., Толстогузов А.Б., Трухин В.В. // Электронная промышленность. 1987. Вып. 5 (163). С. 42.
  20. Аристархова А.А., Волков С.С., Гутенко В.Т., Дмитриевский Ю.Е., Карманов О.Н., Кратенко В.И., Ляпин В.М., Протопопов О.Д., Сергеев Н.Н. // Приборы и техн. эксперим. 1993. № 1. С. 217.
  21. Аристархова А.А., Волков С.С., Тимашев М.Ю. // Приборы и техн. эксперим. 1994. № 2. С. 91.
  22. Aristarkhova A.A., Volkov S.S., Gutenko V.T., Dmitrevsky Yu.Ye., Karmanov O.N., Kratenko V.I., Lyapin V.M., Protopopov O.D., Sergeev N.N. // IET. 1993. V. 36. № 1. P. 158.
  23. Аристархова А.А., Волков С.С., Дмитриевский Ю.Е., Исаева Т.Н. // Поверхность. 1994. № 4. С. 66.
  24. Волков С.С., Денисов А.Г., Кратенко В.И., Сенькин И.Ф., Толстогузов А.Б., Протопопов О.Д., Шагимуратов Г.И. // Электронная промышленность. 1990. № 10. С. 13.
  25. Tolstogouzov A.B., Kitaeva T.I., Volkov S.S. // Microchimica Acta. 1994. V. 114/115. P. 505.
  26. Volkov S.S., Doroshina N.V., Sergachev A.A., Tolstogousov A.B., Fetisov S.A. // IET. 1993. V. 36. № 5. P. 793.
  27. Никонов Б.П. Оксидный катод. М.: Энергия, 1979. 240 с.
  28. Zalm P. // Adv. Termionic Electron Phys. 1968. V. 25. P. 211.
  29. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Учебное руководство. / Ред. Гусев А.: Наука, 1978. 791 с.
  30. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. / Ред. Андрианов Д.Г., Фистуль В.: Мир, 1988. 608 с.
  31. Никонов Б.П. // Известия АН СССР. Сер. физическая. 1971. Т. 35. Вып. 2. С. 270.
  32. Капустин В.И., Ли И.П. Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов. М.: ИНФРА-М, 2020. 370 с.
  33. Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука, 1968. 480 с.
  34. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат, 1960. 322 с.
  35. Волков С.С., Толстогузов А.Б. // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология и организация пр-ва и оборудование. 1981. Вып. 15. С. 79.
  36. Haas G.A., Shih A., Thomas R.E. // Appl. Surf. Sci. 1979. V. 2. № 2. P. 293.
  37. Shih A., Haas G.A. // Appl. Surf. Sci. 1979. V. 2. № 2. P. 293.
  38. Кульварская Б.С. // Атомная энергия. 1966. Т. 21. Вып. 25. С. 368.

## Analysis of the Surface of Thermomitters by Ion and Electron Beams

S. S. Volkov<sup>1,\*</sup>, T. I. Kitaeva<sup>2,\*\*</sup>, S. V. Nikolin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Federal State Educational Institution of Higher Education “Ryazan Guards Higher Airborne Order of Suvorov twice Red Banner Command School named after Army General V.F. Margelov”, Ryazan, 390007 Russia*

<sup>2</sup>*AO “Plant of non-ferrous metals and alloys”, Ryazan, 390014 Russia*

<sup>3</sup>*AO “Plasma”, Ryazan, 390014 Russia*

\*e-mail: volkovstst@mail.ru

\*\*e-mail: kitaeva\_46@mail.ru

The temperature dependences of the composition of the outer monolayers of the surface of Thermomitters: oxide, scandate, thoriated tungsten and carbide cathodes have been studied by methods of scattering of low-energy ions, recoil atoms, auger spectroscopy and secondary ion mass spectroscopy. It has been established that the surfaces of oxide, scandate and tungsten-thorium cathodes at operating temperatures contain a monoatomic film of active material (barium, thorium), which forms on the surface of the emitter when heated to operating temperature and dissolves in volume when the temperature drops to room temperature. As a result of activation, free barium accumulates in the volume of oxide crystals. It is shown that there is a slight increase in tantalum on the surface of tantalum carbide and contains foreign electronegative adatoms (oxygen, chlorine, and sulfur) that cannot be removed at temperatures of 2500 K.

**Keywords:** monolayer, surface, cathode, oxide, ion scattering, auger spectroscopy.