ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Шнюков Вадим Федорович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОКАТОДОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 01.04.04 — физическая электроника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Харьков — 1993

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Шпиков Вадим Федорович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОКАТОДОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 01.04.04 - физическая электроника

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

г.Харьков, 1993

Диссертация является рукописью

Работа выполнена в Киевском университете им.Тараса Шевченко.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН Украины, доктор физико-математических наук, профессор	НАУМОВЕЦ Антон Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор	КОРОЛЬ Эдуард Николаевич
доктор физико-математических наук, профессор	ПРОХОРОВ Эдуард Дмитриевич

Ведущая организация - научно-исследовательский институт "Орион" Минмашпрома Украины

Защита состоится "8" апреля 1994 г. в 14 час. на заседании специализированного ученого совета Д 02.01.07 при Харьковском госуниверситете (310077, г.Харьков, пл.Свободы, 4, ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Харьковского госуниверситета.

Автореферат разослан "____" _____ 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета В.И.Чеботарев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность тематики. Несмотря на быстрое развитие полупроводниковой электроники и микроэлектроники, проблема создания вакуумных электронных приборов (ЭВП), в том числе и создание катодов, которые являются одной из их основных частей, не потеряла своей актуальности. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, многие типы электровакуумных приборов, по-видимому, принципиально не могут быть заменены твердотельными. Сюда относятся, например, мощные и сверхмощные приборы СВЧ диапазона, лазеры с электронным возбуждением, передающие и приемные трубки высокого разрешения и т.д. С другой стороны, продолжает интенсивно развиваться новое направление микроэлектроники, получившее название вакуумной микроэлектроники. Приборы вакуумной микроэлектроники могут с успехом использоваться там, где обычные полупроводниковые приборы из-за высокой чувствительности к радиации и изменениям температуры либо допускают сбои в работе, либо отказываются работать вообще. И хотя полупроводниковой микроэлектроникой в этом плане определенные успехи достигнуты, все же в ближайшем будущем конкурировать с вакуумной электроникой в этих вопросах она, по-видимому, не сможет.

В связи с вышеизложенным и сегодня продолжаются работы по созданию высоконадежных, эффективных и экономичных катодов как для приборов вакуумной электроники, так и для приборов вакуумной микроэлектроники, в том числе работы по модернизации существующих термокатодов. В настоящей работе рассматриваются три типа термокатодов на основе окислов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) - оксидные катоды (ОК), М-катоды и металлопористые катоды (МПК).

Оксидному катоду среди различных типов термокатодов, широко и традиционно используемых в ЭВП, отводится особое место. Изучению его свойств посвящено большое количество исследований, однако ряд вопросов, касающихся работы ОК, до сих пор остается невыясненным, что затрудняет возможность оптимизации его характеристик.

По комплексу свойств и доступности катоды с М-покрытием в настоящее время являются одними из самых пригодных для использования в приборах вакуумной электроники. При этом, хотя катоды на основе молекулярно-напыленных пленок оксида (МНПО) имеют достаточно высокие эксплуатационные параметры, по-видимому, имеются потенциальные возможности для их улучшения.

Для обеспечения работы мощных ЭВП с большим сроком службы, широко используемых в радиолокации и радионавигации, в интенсивно развивающейся в последнее время космической связи, необходимы высокоэф-

фективные термокатоды, способные длительное время работать в режиме большого токоотбора при сравнительно низких рабочих температурах. Из всех существующих в настоящее время источников электронов наиболее полно таким требованиям отвечают металлопористые катоды. При этом их параметры, по сравнению с достигнутыми, могут быть заметно улучшены. Если в результате выполненных ранее исследований мнение о механизме эмиссии ОК и М-катода в какой-то мере стабилизировалось и дальнейшие исследования могут быть сосредоточены на улучшении физико-химических свойств этих катодов, направленных на повышение их эмиссионной способности и долговечности при различных условиях работы, то механизм эмиссии МПК до настоящего времени остается невыясненным.

Учитывая, что без знания физических свойств и особенностей работы катодов, механизма их эмиссии оптимизация эксплуатационных параметров катодов невозможна, изложенное выше свидетельствует об актуальности комплексных исследований физических свойств термокатодов на основе окислов ЩЗМ с параллельным контролем их эмиссионных свойст

В связи с этим цель настоящей работы состояла в комплексном исследовании физико-химических и эмиссионных свойств термокатодов, наиболее широко используемых в настоящее время в электровакуумных приборах (оксидный катод, М-катод, металлопористый катод), что необходимо для оптимизации их эксплуатационных параметров, а также в ряде случаев отдельно окислов щелочноземельных металлов, являющихся основой этих катодов.

Основные положения, выносимые на защиту

I. При прогреве в вакууме окислов ЩЗМ, входящих в состав активного вещества исследованных термокатодов, интенсивно протекает процесс их термической диссоциации. На определенном этапе прогрева устанавливается квазистационарное состояние окислов с нарушенной стехиометрией и одинаковыми скоростями испарения компонентов, определяемое состоянием их электронной подсистемы.

I.I. Показано, что скорость термической диссоциации зависит от состава окислов. Термическая диссоциация может обеспечить необходимую концентрацию избыточного щелочноземельного металла, ответственного за эмиссионные свойства, в покрытии ОК и М-катода.

I.2. Установлено, что, в первую очередь, при прогреве окислов наблюдается нарушение стехиометрии на поверхности кристалликов окислов, а затем и в их объеме. В случае тонких пленок окислов квазистационарные состояния не устанавливаются, т.к. до их установления

пленка успевает испариться.

1.3. Установлено, что образование избыточного ЩЗМ на поверхности окислов имеет место уже в процессе разложения карбонатов, однако конверсия CO_2 в CO в этот период, являющаяся результатом взаимодействия CO_2 с металлом, существенно уменьшает его концентрацию.

1.4. Показано, что изменение температуры прогрева окислов приводит их в другое квазистационарное состояние, характерное для новой температуры прогрева. В новое квазистационарное состояние переводят окислы также приложенное анодное напряжение и вводимые при металлизации оксидного слоя добавки.

1.5. Устанавливающиеся квазистационарные состояния окислов ЩЗМ объясняют стабилизацию электронных свойств ОК и М-катодов в процессе их работы в условиях непрерывного испарения вещества покрытия.

2. Состав покрытия М-катодов в начальные часы прогрева в вакууме существенно изменяется по отношению к тому, который имел место при его нанесении, что сопровождается ухудшением параметров катодов.

2.1. Установлено, что изменение состава покрытия М-катодов обусловлено малой степенью его карбонизации, различной гигроскопичностью окислов ЩЗМ и высокой даже при низких температурах скоростью испарения гидратов окислов.

2.2. Показано, что малая степень карбонизации наиболее существенно сказывается в случае М-покрытий малой толщины, когда количество активного вещества в покрытии мало. В этом случае возможна практически полная трансформация вещества МПО из окислов ЩЗМ в гидраты окислов.

2.3. Показано, что прикладываемое анодное напряжение, уменьшение толщины и электронная бомбардировка могут привести к заметному увеличению скоростей испарения компонентов М-покрытия.

3. Механизм эмиссии металлопористых катодов существенно зависит от параметров и физических свойств исходных материалов, используемых для их изготовления, условий изготовления и работы катодов. С этим связан тот факт, что в литературе до настоящего времени механизм эмиссии МПК остается невыясненным.

3.1. Обнаружены особенности в испарении компонентов активного вещества МПК при уменьшении пористости губки и нанесении на рабочую поверхность пленок тугоплавких ме ллов, коррелирующие с эмиссионными свойствами катодов.

3.2. Установлены особенности состава и структуры пленок, получающихся при совместном нанесении BaO и CaO, а также Ba и Sc на мо-

нокристалл вольфрама, что важно с точки зрения формирования рабочей поверхности МПК.

3.3. Показано, что определяющий вклад в эмиссию МПК может быть обусловлен либо кристаллитами, либо пленками активного вещества, расположенными на зернах губки или на поверхности пленок тугоплавких металлов, наносимых на рабочую поверхность МПК, либо порами губки, заполненными активным веществом. При определенных условиях эмиссия может определяться сразу несколькими факторами.

4. Комплексные исследования свойств термокатодов на основе окислов ЩЗМ позволяют высказать ряд практических рекомендаций, способствующих повышению их эффективности и срока службы.

4.1. Установлено, что сведение к минимуму давления CO_2 в приборе в процессе разложения карбонатов позволит получать катоды с низкими значениями работы выхода без дополнительной обработки.

4.2. Показано, что выбор металла добавки при металлизации оксидного покрытия, необходимой для исключения искрения при отборе больших плотностей эмиссионного тока, должен производиться с учетом особенностей ее взаимодействия с компонентами окислов ЩЗМ.

4.3. Установлено, что увеличение степени карбонизации покрытий М-катодов и сокращение сроков пребывания катодов в атмосферных условиях приведут к улучшению их эксплуатационных характеристик.

4.4. Показано, что использование в качестве активных элементов приборов МПО толщиной в десятые доли микрона нецелесообразно, т.к. при этом может существенно уменьшаться срок службы ЭЗП.

Совокупность полученных в работе результатов вносит существенный вклад в решение проблемы создания и оптимизации свойств термокатодов на основе окислов щелочноземельных металлов.

<u>Научная новизна и практическая ценность.</u> Полученные в работе экспериментальные результаты по установлению в процессе прогрева в вакууме квазистационарных состояний окислов ЩЗМ с нарушенной стехиометрией и одинаковыми скоростями испарения компонентов, определяемых состоянием электронной подсистемы, и предложенная их качественная модель легли в основу разработанной впоследствии электронной теории испарения бинарных полупроводниковых соединений в вакууме.

Выполненные исследования физических и эмиссионных свойств термокатодов на основе окислов ЩЗМ объяснили целый ряд особенностей, наблюдаемых при их обработке и последующей работе. Это позволило высказать рекомендации по выбору режима разложения карбонатов в процессе изготовления ЭЗП с ОК, по выбору материала добавки при метал-

лизации оксидного покрытия, по изготовлению катодов на основе МНПО, сроку их хранения в атмосферных условиях и выбору толщин их покрытий, по оптимизации параметров МПК и др. Полученные результаты позволяют на научной основе определять возможные пути оптимизации эксплуатационных параметров термокатодов и прогнозировать их работу.

Результаты выполненных исследований вошли в цикл работ, который выдвигался на соискание Государственной премии Украины в области науки и техники за 1993 год, а также являются составной частью находящейся на рассмотрении заявки на предполагаемое открытие.

Результаты выполненных исследований использованы при конструировании и разработке термокатодов для электровакуумных приборов (ПО "Октава", г.Киев; ПО"Светлана", г.Ленинград; НИИ"Исток", г.Фрязино Московской обл.; Электроламповый завод, г.Москва и др.) и внедрены в 1977-1986 г.г. на ряде предприятий стран СНГ с общим экономическим эффектом свыше I млн.руб. Ряд полученных результатов защищен авторскими свидетельствами.

Личный вклад. Включенные в диссертационную работу исследования, выполненные до 1970 г., проведены непосредственно соискателем, а их анализ - совместно с Г.Я.Пикусом. Начиная с 1970 г., все проведенные исследования, включая постановку задачи и анализ полученных результатов, выполнены под научным руководством и при непосредственном участии соискателя.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 409 страниц текста, который включает 151 рисунок, и список литературы из 245 наименований.

Апробация результатов работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы доложены на XIУ (Ташкент,1970 г.), ХУ (Киев, 1973 г.), ХУI (Махачкала,1976 г.), ХУП (Ленинград,1978 г.), ХУШ (Москва,1981 г.), XIX (Ташкент,1984 г.), XX (Киев,1987 г.), XXI (Ленинград,1990 г.) Всесоюзных конференциях по эмиссионной (катодной) электронике, на I (Ленинград,1969 г.), II (Ленинград,1974 г.), III (Ленинград,1981 г.) Всесоюзных конференциях по масс-спектрометрии, на I Всесоюзном симпозиуме по физико-химическим методам контроля материалов в микроэлектронике (Новосибирск,1969 г.),на IУ Всесоюзном совещании по электронным процессам на поверхности полупроводников (Киев, 1971 г.),Всесоюзном симпозиуме "Опыт разработки,внедрения и перспективы развития изотопных и химических промышленных масс-спектрометров" (Москва-Сумы,1977 г.),ряде отраслевых семинаров по термокатодам (Рязань,1971 г., Ленинград,1972 г.) и др.

Всего по материалам диссертации опубликовано 36 статей и 28 тезисов докладов на различных конференциях, а также получено 3 авторских свидетельства.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и необходимость исследования физико-химических и эмиссионных свойств термокатодов на основе окислов щелочноземельных металлов, дан краткий обзор литературы, позволяющий выяснить состояние вопроса о механизме их эмиссии, сформулирована цель работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, и дана общая характеристика работы.

Первая глава посвящена описанию применяемых в работе методик исследований. Основные из них - масс-спектрометрическая и оже-спектрометрическая.

При выполнении исследований использовался разработанный в лаборатории магнитный масс-спектрометр с цельностеклянным отпаянным масс-анализатором 60^0-типа. Применение в масс-анализаторе вторично-электронного умножителя позволяло регистрировать потоки испаряющихся из исследуемых образцов частиц на уровне 10^8-10^9 $см^{-2} \cdot с^{-1}$.

Чувствительность масс-анализаторов по газовым компонентам определялась на основании измеренных парциальных ионных токов на выходе и суммарного ионного тока на коллектор манометра Альперта (с учетом вероятности ионизации газов). Для получения количественных данных об испарении компонентов активного вещества катодов производилась калибровка масс-анализаторов с помощью известного метода Беккера по напылению Ba и BaO на W нить, расположенную в потоке вещества. На достоверность проведенной калибровки указывает то, что полученные в работе значения скорости испарения компонентов, например, BaO, находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными другими методами.

Датчик оже-спектрометра был смонтирован в рабочую камеру высоковакуумной установки, предназначенной для комплексного изучения свойств термокатодов и окислов ЩЗМ и изготовленной из нержавеющей стали. Рабочая камера снабжалась вакуумным манипулятором, позволяющим быстро подводить любой из исследуемых образцов, одновременно устанавливаемых в рабочей камере, к датчику оже-спектрометра для изучения состава его поверхности, аноду, позволяющему определить его эмиссионные свойства, к датчику масс-спектрометра МХ-7304, контролирующего качественный состав его продуктов испарения, или к смот-

ровому окну для пирометрирования образцов. Использовались оже-анализатор типа тормозящего поля (ТП), изготовленный в лабораторных условиях, и оже-анализатор типа цилиндрического зеркала (ЦЗ), изготовленный в промышленных условиях вместе с серийной измерительной стойкой СЭИОС-3. Вакуум в рабочей камере установки находился на уровне 10^{-9}-10^{-10} мм рт.ст., а состав остаточного газа контролировался масс-спектрометром МХ-7304.

Контроль эмиссионных свойств ОК и М-катодов производился в режиме одиночных прямоугольных импульсов и в квазистационарном режиме в области температур 900-1200 К, а также в ряде случаев в режиме постоянного тока. В случае сильноточных металлопористых катодов измерение эмиссионных параметров производилось с помощью специальной установки, формирующей прямоугольные импульсы длительностью 4 мкс и амплитудой до 5 кВ с плавной регулировкой. Работа выхода определялась по методу Ричардсона и методу полного тока. Исследование распределения эмиссионных центров по поверхности катодов проводилось с помощью эмиссионного микроскопа.

Исследовались 2 типа образцов с обычным оксидным слоем: без металлических добавок и с добавками в покрытии. Оксидное покрытие (одиночное и тройное) наносилось на Pt и Ni керны катафорезным способом, толщина покрытия составляла 40-50 мкм, шероховатость 10-15 мкм, а плотность - 1.2 - 1.5 г·см$^{-3}$. В качестве добавок при металлизации использовались Ni, Cu, Pt. Выбор металлов обусловлен как их способностью достаточно прочно связывать компоненты оксидного слоя (кислород и металл), так и их практическим использованием для металлизации ОК и создания антиэмиссионных покрытий сеток ЭВП. Металлизация покрытия никелем осуществлялась либо путем введения в карбонаты формиата никеля, который уже при нагревании до 100°С разлагается с выделением около 90% никеля в виде свободного металла, либо путем восстановления уксуснокислой соли никеля пирогаллолом в щелочной среде, в результате чего металлический никель адсорбируется на поверхности зерен карбоната, а затем металлизированный таким образом карбонат наносится на керн. Аналогичным методом вводились в покрытие медь и платина. Содержание никеля в катодах составляло 3-5 весовых процента, меди - 1,5%, платины - 0,7%.

М-покрытие разной толщины (0,1-2,7 мкм), получаемое с помощью молекулярного потока в вакууме, наносилось на керны из электролитически чистого никеля (НЭ), обычного никеля (НО), никеля с присад-

ками кальция (НЦКА) и вольфрама (НВВО-6).

В качестве МПК использовались несколько разновидностей торцевых катодов с плоской рабочей поверхностью. Губка катодов изготовлялась из W или смеси Re с W в весовом процентном соотношении 80:20. Около 70% зерен губки имели размер порядка I мкм. Давление ее прессования составляло 7,10 и 14 т.см$^{-2}$. При этом пористость губки, изготовленной при давлении прессования 10 т.см$^{-2}$, составляла 25-27%. В качестве активного вещества использовался, в основном, алюминат бария-кальция состава $3BaO \cdot 0,5CaO \cdot Al_2O_3$. В ряде случаев состав алюмината был $2,4BaO \cdot 0,6CaO \cdot Al_2O_3$. На рабочую поверхность части изготовленных образцов наносилась пленка Os-Ir-Al толщиной 0,I , 0,3 и 0,6 мкм, а также пленки Ni и Re .

Подогрев всех образцов-косвенный. Измерение их температуры производилось с помощью микропирометра и контролировалось хромель-копелевыми термопарами, приваренными к керну.

Во второй главе изложены результаты по изучению свойств окислов ЩЗМ и ОК.

Исследования показывают, что при прогреве спектрально чистых окислов ЩЗМ и Pt подложке в вакууме имеет место значительное испарение свободного металла и молекулярного кислорода. Скорости их испарения определяются температурой и временем прокаливания, стремясь к достижению постоянных для данной температуры значений. На начальном этапе прогрева образцов скорость испарения кислорода значительно больше скорости испарения металла, что приводит к обогащению окисла металлом, однако по мере увеличения избытка металла в слое оксида скорость испарения кислорода значительно уменьшается. Скорость испарения кислорода, особенно в первые часы прогрева образцов, на несколько порядков превышает приводимые в литературе расчетные величины.

Теплоты испарения металла и кислорода, определяемые по углу наклона полулогарифмической зависимости скорости испарения от обратной температуры, неодинаковы и также стремятся к достижению постоянных во времени значений, причем всегда $Q_{O_2} > Q_{Me}$.

Наблюдаемое различие в скоростях и теплотах испарения компонентов приводит окисел в квазистационарное состояние (в литературе такое состояние называется динамически равновесным), характерное для данной температуры прогрева, в котором скорости испарения кислорода и металла равны и постоянны. Достигаемое состояние характеризуется также постоянными во времени электронными свойствами окислов ЩЗМ - термоэмиссией и работой выхода. Вследствие равенства

скоростей испарения кислорода и металла любой длительный прогрев при данной температуре не может привести к изменению состава окислов, а значит, и к изменению его физико-химических и эмиссионных свойств. Изменение же температуры прогрева приводит к изменению и скоростей, и теплот испарения, причем длительный прогрев при новой температуре приводит образец в квазистационарное состояние вновь, но уже характерное для новой температуры прогрева.

Важное значение имеет вопрос о локализации образующегося в процессе термической диссоциации окислов избыточного ЩЗМ. Анализ показал, что наблюдаемые особенности испарения окислов связаны, в первую очередь, с существенным изменением физико-химических свойств поверхности зерен оксида.

Существенная роль поверхности зерен оксида подтверждается характером взаимодействия окислов ЩЗМ с водородом и окисью углерода, при котором имеет место протекание каталитических реакций на поверхности зерен, сильно зависящих от давления газа в приборе, температуры образцов и, что важно, от состояния их активности. Взаимодействие окислов с водородом сопровождается образованием значительных количеств свободного ЩЗМ и изменением эмиссионных свойств образцов. При этом, в первую очередь, возрастает концентрация свободного металла на поверхности зерен, но существует предельное значение его количества, которое может здесь локализоваться. Изменения эмиссионной способности окислов ЩЗМ в атмосфере водорода могут быть объяснены в предположении, что их полная работа выхода определяется и внешней, и внутренней работой выхода. При взаимодействии окиси углерода с оксидным слоем также наблюдается корреляция каталитических и эмиссионных свойств образцов.

Нарушение стехиометрического состава оксидного слоя при установлении квазистационарных состояний, начинающееся на поверхности, затем распространяется вглубь кристалликов оксида. В случае тонких пленок оксида (3-10 монослоев) квазистационарное состояние в процессе прогрева не устанавливается, т.к. до того, как оно установится, такие пленки успевают полностью испариться.

Включение анодного напряжения при отборе тока эмиссии так же, как и изменение температуры прогрева окислов, приводит к установлению другого квазистационарного состояния с новыми значениями концентрации металла и отношения концентраций металла и кислорода на поверхности, а также новым значением термоэлектронной работы выхо-

да, причем это новое состояние существенно отличается от того, которое характерно для окисла при данной температуре в отсутствии электрического поля. Важнейшей особенностью стимулированного полем изменения состава поверхности оксидного слоя является то, что заданным новым условиям, в которых находится образец, независимо от его исходного состояния, отвечает один и тот же состав поверхности и, соответственно, одно и то же значение работы выхода.

Установление квазистационарных состояний окислов ЩЗМ с нарушенной стехиометрией поверхности зерен и одинаковыми скоростями испарения компонентов объясняет наблюдаемую стабилизацию электронных свойств ОК в электровакуумных приборах при длительной их работе в режиме непрерывного испарения активного вещества.

Тот факт, что по мере увеличения избытка металла испарение кислорода уменьшается, позволяет предположить, что скорость процесса термической диссоциации в значительной степени определяется составом окисла. Для более детального выяснения зависимости скорости процесса термической диссоциации окислов ЩЗМ от их состава было проведено исследование термической диссоциации, начиная с момента времени, непосредственно следующего за разложением карбонатов, когда отклонение от стехиометрии окислов минимальное.

Расчет скорости процесса термической диссоциации, проведенный на основе полученных экспериментально значений давления кислорода над образцом, показывает, что эта величина не является постоянной, а изменяется в широких пределах в зависимости от его состава. Скорость термической диссоциации в процессе разложения карбонатов составляет $\sim 1 \cdot 10^{-4}$, а в квазистационарном состоянии $5 \cdot 10^{-10}$ $\frac{\text{г-ат Me}}{\text{моль MeO сек}}$ что находится в достаточно хорошем соответствии с приводимыми в литературе значениями скорости образования Ba в BaO.

При изучении динамики процесса разложения карбонатов прямым оже-спектрометрическим методом показано также, что уже на ранней стадии формирования оксидного слоя – в процессе разложения карбонатов – в покрытии появляется значительное количество избыточного металла. Однако образующийся в этот период обработки образца избыточный металл находится в атмосфере выделяющихся газов, способных взаимодействовать с ним и уменьшать его концентрацию. Об этом свидетельствует наблюдающаяся конверсия CO_2 в CO, которая является следствием взаимодействия CO_2 со свободным ЩЗМ. На основании экспериментальных результатов сделан важный практический вывод о том, что для предотвращения конверсии двуокиси углерода в окись и полу-

чения катодов с оптимальными эмиссионными свойствами необходимо увеличивать скорость откачки выделяющегося газа (уменьшать давление CO_2 в объеме прибора) и уменьшать максимальную температуру прокаливания катодов в процессе разложения карбонатов до 1100-1150 К, т.е. до температур, при которых конверсия выражена слабо.

Для объяснения наблюдаемых особенностей термической диссоциации окислов ЩЗМ при прогреве их в вакууме при высокой температуре и механизма установления квазистационарных состояний предложена качественная модель. Предполагается, что основную роль играют условия нейтрализации поверхностных ионов посредством электронного обмена между полупроводником и поверхностным ионом. Эти результаты легли в основу предложенной впоследствии электронной теории испарения бинарных полупроводниковых соединений при прогреве их в вакууме.

Полученные во второй главе результаты показывают, что термическая диссоциация играет важную роль в активировании и поддержании активности ОК в течение всего длительного срока службы. Она может обеспечить необходимую концентрацию избыточного ЩЗМ в покрытии. При этом несколько по-иному следует рассматривать роль вводимых в керн активаторов. Очевидно, что существование квазистационарных состояний ОК с достаточно высокой концентрацией избытка металла возможно при условии $\alpha N_{O_2} < N_{O_2}(MeO)$, где N_{O_2} - поток кислорода на катод, обусловленный наличием кислорода в остаточном газе, $N_{O_2}(MeO)$ - поток кислорода из катода при рабочей температуре, α - коэффициент прилипания (аккомодации). Это значит, что, если парциальное давление кислорода в приборе мало, т.е. поток кислорода извне на катод меньше, чем скорость испарения кислорода в квазистационарном состоянии, с помощью термической диссоциации можно получить катод, обладающий высокими эмиссионными свойствами и большим сроком службы. Эксперимент показывает, что для α =1 при T=1150 К это возможно при $P_{O_2} < 10^{-12}-10^{-13}$ мм рт.ст. Учитывая, что даже для чистых металлов $\alpha \lesssim 1$ и сильно уменьшается при их окислении, следует ожидать, что предельно допустимая величина P_{O_2} для ОК может быть заметно выше указанной. При достаточно высоких P_{O_2} длительная стабильная работа ОК возможна только при наличии дополнительного источника свободного бария, роль которого выполняет вводимый в керн катода активатор.

Третья глава посвящена изуче ю влияния мелкодисперсных добавок Ni, Си и Pt, вводимых в покрытие катода с целью исключения искрения при отборе больших плотностей эмиссионного тока, на

физико-химические и эмиссионные свойства окислов ЩЗМ.

Наиболее интересной особенностью испарения металлизированных никелем BaO и тройного окисла является то, что введение Ni в оксидное покрытие приводит к значительному увеличению скорости испарения бария в свободном состоянии и уменьшению скорости испарения кислорода, в то время как в случае SrO подобный эффект не наблюдается.

Скорости и теплоты испарения компонентов металлизированных никелем окислов в процессе прогрева в вакууме, существенно изменяясь в первые часы экспозиции, как и в случае чистых окислов, стабилизируются на определенном, зависящем от температуры прогрева уровне. При этом повышенное значение скорости испарения Ba из BaO и тройного окисла поддерживается в течение всего времени экспозиции.

Проведенное изучение термической диссоциации NiO показало, что на начальном этапе прогрева, когда скорость термической диссоциации BaO особенно велика, давление кислорода над NiO меньше, чем над BaO /при той же температуре/, и, следовательно, в этих условиях Ni может выступать в качестве восстановителя BaO, способствуя созданию в образце избытка бария, а значит, в соответствии с изложенным выше, уменьшению испарения кислорода. В случае же окиси стронция давление кислорода над ней всегда меньше, чем над NiO, что, по-видимому, исключает возможность восстановления SrO никелем на этом этапе.

Проведенный расчет показал, что восстановление BaO никелем может иметь место и в процессе длительного прокаливания образцов в вакууме, однако существенную роль при этом играет количество NiO, находящейся в оксидном слое. Если количество NiO мало и не превышает предельно растворимого в никеле, т.е. NiO может непрерывно уходить из зоны реакции, восстановление BaO никелем в процессе прогрева может иметь место. Если же количество NiO в образце велико, этот эффект должен отсутствовать.

Учитывая, что образование NiO может иметь место и на ранних стадиях формирования ОК - в процессе разложения карбонатов, было проведено изучение процесса разложения карбонатов ЩЗМ с добавкой Ni

Полученные данные свидетельствуют, что введение добавки никеля в покрытие заметно сказывается на разложении карбонатов, а происходящие при этом процессы не сводятся к простому восстановлению карбоната никелем. Образование NiO на этом этапе может быть обусловлено непосредственным окислением никеля кислородом, имеющимся в

экспериментальном приборе в больших количествах, т.к. скорость термической диссоциации окислов в этот момент особенно велика. При этом в случае BaO концентрация образующейся NiO не превышает предельно растворимую в никеле. В то же время в случае SrO условия окисления Ni на этом этапе более благоприятные, что, по-видимому, является еще одной причиной отсутствия восстановления SrO никелем. Как и в случае разложения чистых карбонатов, наблюдается конверсия CO_2 в CO, причем скорость ее при введении добавки Ni увеличивается.

Наряду с влиянием, оказываемым на физико-химические свойства окислов ЩЗМ, вводимая добавка никеля оказывает влияние и на их эмиссионные свойства. При этом для получения активных катодов очень важно свести к минимуму количество NiO, находящейся в оксидном слое. Показано, что в случае окиси стронция введение добавки никеля приводит к ухудшению эмиссионных свойств, по сравнению с образцами без добавки Ni. В то же время в случае тройных окислов, для которых условия окисления Ni менее благоприятные, чем для BaO и SrO, при введении добавки эмиссионная способность увеличивается.

При введении меди в тройной окисел, наоборот, наблюдается увеличение примерно на 2 порядка скорости испарения кислорода, по сравнению с чистым тройным окислом, имеющее место на протяжении всего срока экспозиции, и уменьшение в процессе прогрева скорости испарения избыточного ЩЗМ. Этот эффект может быть объяснен тем, что медь, образуя интерметаллическое соединение с барием, типа $Cu\,Ba_5$, уменьшает концентрацию бария в оксидном слое и тем самым поддерживает испарение кислорода на высоком уровне, характерном для начального этапа прогрева чистых тройных окислов. Во всех случаях эмиссионная способность образцов с добавкой меди остается меньшей, чем в случае чистого тройного окисла.

Введение платины в тройной окисел приводит к некоторому увеличению, по сравнению с чистым тройным окислом, скорости испарения свободных ЩЗМ, тогда как скорость испарения кислорода остается практически неизменной. При введении добавки платины не изменяется и эмиссионная способность образцов. Полученные результаты дают основание заключить, что при взаимодействии Pt с оксидным слоем, по-видимому, существенную роль играет адсорбция Ba и Sr на частицах добавки с образованием коллоидных частиц.

Изложенные в третьей главе результаты показывают, что введение

в оксидное покрытие добавок, даже "пассивных" по отношению к окислам ЩЗМ, вызывает существенное изменение его физико-химических и эмиссионных свойств. Механизм этого влияния сводится, по-видимому, к тому, что добавка, взаимодействуя с компонентами окислов – металлом или кислородом – способствует сдвигу квазистационарного состояния, достигаемого при прокаливании образца в высоком вакууме. При этом характер взаимодействия исследованных добавок существенно различен. В случае введения Ni, благодаря взаимодействию его с кислородом, квазистационарное состояние смещается в сторону увеличения концентрации свободного ЩЗМ в слое, а значит, в сторону меньшей скорости термической диссоциации. Способность меди образовывать интерметаллические соединения типа $CuBa_5$ приводит к уменьшению концентрации избыточного металла, т.е. к сдвигу квазистационарного состояния окисла в сторону большей скорости термической диссоциации. В случае введения платины, по всей вероятности, имеет место адсорбция ЩЗМ на частицах добавки.

Отсюда следует, что выбор металлических добавок для металлизации оксидного покрытия должен производиться с учетом возможности взаимодействия добавок с компонентами оксидного слоя в специфических условиях работы катода. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что металлизация оксидного слоя металлами, способными образовывать интерметаллические соединения со свободным ЩЗМ является нецелесообразной. Наоборот, перспективными могут оказаться добавки, которые способны образовывать, как это имеет место в случае никеля, достаточно прочные соединения с кислородом, хорошо растворимые в металле добавки. Однако при этом очень важно выбрать такой технологический режим обработки металлизированного образца, который сводил бы к минимуму количество материала добавки, окисляемого на начальном этапе формирования оксидного слоя. Образование в оксидном слое окиси никеля может значительно уменьшить или даже полностью устранить полезный эффект добавки – увеличение содержания избыточного ЩЗМ – и привести к ухудшению эмиссионных свойств.

Вследствие того, что возможными механизмами, ведущими к созданию окиси никеля в процессе разложения карбонатов, являются непосредственное окисление никеля кислородом, а также окисление за счет двуокиси углерода, длительный прогрев катода с добавкой никеля в процессе разложения карбонатов при высокой температуре может привести к образованию значительных количеств окиси никеля. Это относится не только к катодам со специально введенной добавкой

никеля, но также и к обычным катодам на никелевом керне, в которых заметное количество никеля в покрытии появляется в результате его испарения из керна. Для предотвращения заметного окисления добавки никеля в оксидном слое, и тем самым для сохранения его полезного воздействия на эмиссионные свойства ОК в течение длительной работы, существенное значение должны иметь снижение температуры катода в процессе разложения карбонатов и ускорение откачки выделяющихся при этом газов (углекислоты, кислорода).

В четвертой главе изложены результаты по исследованию физико-химических и эмиссионных свойств М-катодов.

М-катоды, наряду с общими закономерностями, характерными для обычных ОК, имеют особенности, определяемые способом нанесения покрытия и его толщиной.

Исследования показывают, что и в случае МНПО термическая диссоциация окислов ЩЗМ может обеспечить концентрацию избыточного металла в покрытии, достаточную для получения катодов с высокими эмиссионными параметрами.

Скорость испарения BaO из сравнительно толстых М-покрытий не зависит от материала керна (активный или пассивный). По абсолютной величине с учетом геометрии поверхности она близка к величине, характерной для образцов с обычным оксидным покрытием.

В то же время испарение из М-катодов свободных ЩЗМ Ba и Sr вне зависимости от материала керна с уменьшением толщины покрытия возрастает. По этой причине для получения ЭВП с большим сроком службы использование в качестве активных элементов МНПО толщиной в десятые доли микрона нецелесообразно.

Наибольшие отличия при прогреве М-катодов на активных и пассивных кернах наблюдаются в испарении свободных ЩЗМ, которые в случае активных кернов существенно больше. В то же время эмиссионные свойства М-катодов на различных кернах в соответствии с литературными данными практически не отличаются. Это говорит о том, что при сопоставлении количества свободного ЩЗМ в покрытии М-катодов с величиной отбираемого тока эмиссии недостаточно знать только лишь среднюю концентрацию его в оксидном слое. Существенное значение здесь, как и в случае ОК, по-видимому, имеет распределение металла между поверхностью и объемом оксида. Иными словами, как и в случае ОК, полная работа выхода М-катодов должна определяться и внутренней, и внешней работой выхода, характер изменения которой при увеличении концентрации избыточного металла, в отличие от мо-

нотонного характера изменения внутренней работы выхода, - экстремальный. Важное значение при этом должно иметь и соотношение концентраций Ba и Sr на поверхности участков, ответственных за эмиссионные свойства М-катодов. С рассматриваемой точки зрения для получения М-катода с высокими эмиссионными параметрами совсем не обязательно создавать большое количество металла в покрытии. Судя по всему, ответственной за высокие эмиссионные свойства является сравнительно небольшая доля имеющегося здесь свободного металла, причем этот металл является прочно связанным с покрытием. Весь остальной металл из-за малой энергии связи должен легко испариться на начальном этапе прогрева образцов.

Специфической особенностью испарения М-покрытий разных толщин на разных керна является наличие среди их продуктов испарения гидрата окиси бария $Ba(OH)_2$. Скорость испарения $Ba(OH)_2$, большая в первые часы экспозиции, уменьшается затем на несколько порядков. В то же время $Sr(OH)_2$ среди продуктов испарения М-катодов наблюдается в значительно меньших количествах.

Исследование газовыделения образцов показало, что покрытие М-катода непосредственно после его нанесения практически полностью состоит из окислов ЩЗМ, количество карбонатов в оксидном слое невелико и находится на уровне нескольких молярных процентов. Такой состав покрытия М-катодов и предопределяет образование в оксидном слое в процессе хранения образцов в атмосферных условиях большого количества гидратов окислов ЩЗМ. Вследствие того, что устойчивость SrO к парам воды выше, чем BaO, трансформацию в гидрат окиси, в первую очередь, испытывает Ba-компонента. Различная степень гигроскопичности окислов ЩЗМ и высокая начальная скорость испарения гидрата окиси бария, даже при низких температурах, приводят к существенному изменению состава покрытий в начальные часы прогрева образцов, по отношению к тому, который характерен для них непосредственно после нанесения. Это, в свою очередь, сопровождается ухудшением эмиссионных свойств и срока службы М-катодов. Малый процент карбонизации МППО может особенно существенно сказываться в случае малых толщин покрытия (доли микрона), когда количество активного вещества мало. В этом случае возможна практически полная трансформация покрытия из окислов ЩЗМ в гидраты окислов. С точки зрения поддержания необходимого состава пленки при хранении катодов в атмосферных условиях и, следовательно, улучшения их эмиссионных параметров целесообразно увеличивать степень карбонизации покрытия и сокращать

до минимума сроки пребывания катодов на основе МНПО на воздухе.

Учитывая, что запас активного вещества в покрытии М-катодов мал и возможные даже незначительные изменения в скоростях испарения компонентов в связи с этим могут привести к существенному изменению его относительного состава, важную роль в определении эксплуатационных параметров могут играть прикладываемое для отбора тока эмиссии анодное напряжение и электронная бомбардировка М-катода, которая всегда имеет место при его работе в приборах.

Для изучения влияния анодного напряжения и электронной бомбардировки на испарение образцов были разработаны специальные методики, которые исключали маскировку исследуемых эффектов вторичными явлениями (попаданием в ионизационную камеру при приложении анодного напряжения электронов, эмиттируемых исследуемыми катодами, и ионов, образованных этими электронами в области исследуемого катода; ионизацией продуктов испарения катода в системе образец - электронная пушка и образец - ионизационная камера при электронной бомбардировке и др.).

Из экспериментальных результатов следует, что в случае плотных оксидных покрытий характер изменения скоростей испарения компонентов при наложении электрического поля, как и в случае пористых, зависит от прикладываемого напряжения, времени его действия, температуры образца и исходной величины его работы выхода. Однако кинетика испарения металла при увеличении плотности покрытия заметно изменяется. Главную роль при этом, правда, по всей вероятности, играет не изменение плотности покрытия, а существенное увеличение эмиссионной однородности образцов с увеличением плотности оксидного слоя. Действительно, ток эмиссии катода определяется наиболее активными участками его поверхности, тогда как вклад в испарение вносит вся поверхность. В случае менее однородного по эмиссии пористого катода, когда доля активных участков в общей площади его поверхности недостаточно велика, обеднение активных участков поверхности электронами при отборе тока, приводящее к относительному накоплению на них Ba-компоненты, может не приводить к заметному общему уменьшению его потока из образца на начальном этапе, что будет сопровождаться и отсутствием его интенсивного выделения (всплеска) при выключении поля. У эмиссионно же однородной поверхности М-катода обеднение электронами будет иметь место сразу на всей эмиттирующей поверхности, вследствие чего уменьшение испарения

металла на начальном временном участке действия поля и всплеск при выключении поля должны быть заметными.

Из полученных результатов вытекает, что в случае плотных покрытий отношение скоростей испарения Ba и Sr на протяжении всего периода времени, когда прикладывается анодное напряжение, близко к единице. С учетом результатов по испарению кислорода это говорит о том, что относительный состав приповерхностного слоя МНПО при наложении электрического поля будет практически неизменным, а значит, не должны наблюдаться и заметные изменения эмиссионной способности образцов. По-видимому, этим объясняется тот факт, что М-катоды в соответствии с литературными данными в процессе отбора тока активируются очень медленно.

Для М-катодов на активных кернах скорости испарения Ba и Sr в отсутствие поля заметно выше, чем скорость испарения BaO. При действии же электрического поля они еще больше возрастают. Отсюда вытекает, что общая скорость потери активного вещества при приложении анодного напряжения здесь может стать достаточно большой. Не исключено, что вследствие малого запаса активного вещества в покрытии М-катодов этот эффект может привести к заметному сокращению их долговечности.

Электронная бомбардировка катодов на основе МНПО сопровождается увеличением скорости испарения компонентов пленки, в первую очередь Ba и Sr, что также может привести к сокращению срока службы М-катода. При этом эффект сильно зависит от энергии электронов, тока электронного пучка и температуры образцов.

И, наконец, исследования свойств М-катодов, покрытых пленкой Ir, проведенные с целью отработки методов получения пучков электронов заданной формы, показали, что при наличии пленки Ir существенно уменьшаются эмиссионная способность образцов и скорости испарения их компонентов, причем скорости испарения компонентов тем меньше, чем толще пленка иридия. Наиболее существенно напыление пленки иридия уменьшает испарение молекул BaO. Эти результаты говорят о том, что пленка иридия может быть эффективно использована для локального подавления эмиссии термокатодов на основе МНПО.

<u>В пятой главе</u> изложены результаты экспериментов по исследованию свойств МПК. Оказалось, что в зависимости от материала губки катода, ее пористости, размера зерен, состава активного вещества, наличия на рабочей поверхности пленок тугоплавких металлов,

их материала и др. ответственными за эмиссию могут быть различные участки рабочей поверхности МПК.

Из экспериментов по изучению влияния пористости губки на свойства катодов вытекает, что скорости испарения основных компонентов активного вещества (Ва и ВаО) при уменьшении пористости вначале также уменьшаются, однако при дальнейшем ее уменьшении существенно возрастают. Это объясняется тем, что в случае образцов с большой пористостью губки основной вклад в испарение компонентов вносят поры, заполненные активным веществом, т.к. доля поверхности катода, занятая порами, здесь велика. При уменьшении пористости эта часть рабочей поверхности уменьшается, что и приводит к наблюдаемому начальному уменьшению испарения Ва и ВаО. Увеличение же испарения компонентов активного вещества при последующем уменьшении пористости губки можно объяснить только с учетом появления на поверхности МПК кристаллитов - объемных образований, состоящих в случае двойного алюмината из кристалликов ВаО-СаО и имеющих, как и ОК, малую работу выхода. Их образование имеет место, в первую очередь, на границе пор и зерен губки.

Такой вывод подтверждается результатами по исследованию эмиссионных свойств катодов. Размеры эмиттирующих участков рабочей поверхности с уменьшением пористости также вначале уменьшаются. При этом появляются мелкие участки поверхности, яркость свечения которых заметно выше. В дальнейшем количестве мелких участков с большой яркостью свечения на единице поверхности заметно возрастает, а работа выхода катода при этом становится существенно меньше.

Не вызывает сомнения тот факт, что образование кристаллитов на зернах губки исследуемых катодов будет иметь место при всех значениях ее пористости, однако вклад их в испарение активного вещества и эмиссию МПК при различных значениях пористости губки будет различным. В случае, когда при уменьшении пористости наблюдается минимум испарения, суммарная занятая кристаллитами площадь на поверхности катодов может быть еще мала, в связи с чем и вклад их в общее испарение активного вещества будет небольшим, хотя в соответствии с данными по эмиссионным свойствам вклад кристаллитов в эмиссию в силу малой величины их работы выхода уже при этой пористости может быть значительным. При дальнейшем уменьшении пористости за счет возрастания числа зерен губки на единице поверхности МПК вклад кристаллитов и в испарение активного вещества (не говоря об эмиссии) становится решающим. Это и приводит к наблюдаемому возрастанию по

токов активного вещества из катода.

Важную роль для выяснения механизма эмиссии МПК играют результаты по изучению влияния на свойства МПК пленок тугоплавких металлов (Os - Ir - Al), наносимых на их рабочую поверхность с целью улучшения эмиссионных параметров. Согласно литературным данным, нанесение таких пленок приводит к заметному уменьшению скоростей испарения компонентов активного вещества и тем большему, чем толще пленка. Этот результат хорошо соответствует приведенным выше результатам, согласно которым при нанесении пленок иридия на М-катод испарение активного вещества заметно уменьшается и также зависит от толщины наносимой пленки. Такой же характер изменения испарения Ba и BaO наблюдался нами в экспериментах при нанесении пленки Os - Ir - Al на образцы с большой пористостью губки. Однако для образцов с пористостью губки, соответствующей минимуму испарения компонентов активного вещества в отсутствие пленки, наблюдаемая картина существенно другая. В этом случае нанесение пленки приводит не к уменьшению, а, наоборот, к увеличению испарения Ba и BaO. Увеличение скоростей испарения компонентов МПК при нанесении пленки должно иметь место, если эффективная площадь поверхности катода, с которой происходит испарение активного вещества, возрастает. В силу того, что площадь, занимаемая порами, возрасти не может, вполне закономерным, как и в приведенном выше случае образцов с малой пористостью, является вывод о том, что при нанесении пленок Os - Ir - Al увеличивается число кристаллитов на поверхности катода. Характерно, что при наличии металлической пленки на рабочей поверхности катоды с различной пористостью губки обнаруживают одинаковые скорости испарения компонентов.

При нанесении пленки Os - Ir - Al интегральная площадь эмиттирующих участков, по сравнению с катодами без пленки, в 5-8 раз увеличивается, а работа выхода таких образцов значительно уменьшается. При этом величина отбираемого тока эмиссии и характер распределения эмиссии по поверхности катодов, покрытых пленкой, также не зависят от пористости губки. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными выше результатами по испарению активного вещества.

Наблюдаемый характер изменения эмиссионных свойств и испарения Ba и BaO имел место при толщинах наносимых пленок 0,3 и 0,6 мкм. В то же время влияние на испарение и эмиссию пленок толщиной 0,1 мкм было слабым. В этом случае в связи с тем, что наносимая пленка относительно тонкая и распределена по поверхности, судя по всему, нерав-

номерно существенного возрастания количества кристаллитов на рабочей поверхности может и не наблюдаться. Это подтверждается и вычисленным значением работы выхода такого катода, и картинкой распределения эмиссии по поверхности, которые практически не отличаются от характерных для катода без пленки.

Указанный выше характер изменения скоростей испарения Ba и BaO и эмиссионных свойств МПК при нанесении пленок на их рабочую поверхность экспериментально наблюдался многократно, не на одной партии катодов, в связи с чем этот вывод является достаточно надежным. По-видимому, в пределе, если вся эмиттирующая поверхность МПК будет занята кристаллитами, эмиссия и скорость испарения активного вещества МПК должны быть близки к параметрам ОК в соответствующих условиях.

Совокупность проведенных экспериментов и приведенные выше результаты позволяют заключить, что эмиссионная способность исследованных МПК может определяться и порами губки, заполненными активным веществом, и кристаллитами активного вещества на поверхности МПК.

Роль объемных частиц в отбираемом с катода токе эмиссии подтверждают результаты по взаимодействию МПК с водородом, аналогичные наблюдаемым для ОК. Полная воспроизводимость экспериментов, образование в катоде в атмосфере водорода больших количеств избыточного металла, скорость испарения которого в этот период иногда на порядок превышает наблюдаемую до напуска водорода, характер изменения эмиссионных свойств катода в атмосфере водорода, который может быть объяснен в предположении, что полная его работа выхода определяется внешней и внутренней работой выхода микрокристаллов активного вещества, находящихся в порах и кристаллитах, подтверждают вывод о том, что ответственными за эмиссию исследуемых катодов являются объемные частицы, причем роль их в зависимости от технологических параметров и условий изготовления катодов может быть различной.

По-видимому, было бы неправильным считать, что вклад в ток эмиссии, отбираемый с МПК, вносят только поры и кристаллиты. Эксперименты показали, что, наряду с ними, вклад в эмиссию может вносить и пленка активного вещества на зернах губки или на поверхности пленок тугоплавких металлов, наносимых на рабочую поверхность МПК. При определенных условиях он может быть основным. Так, нанесение пленок

и Os-Ir-Al , и Re одинаковой толщины приводит к уменьшению работы выхода катодов. Однако распределение эмиссии по поверхности катода при наличии пленки Re отличается от наблюдаемого в случае пленки Os-Ir-Al . Если при нанесении пленки Os-Ir-Al существенно возрастает, как уже указывалось выше, количество отдельных эмиттирующих участков (кристаллитов) на поверхности катода и характерным для этих образцов является практически полное отсутствие эмиссии с участков поверхности, расположенных между кристаллитами, то при нанесении пленки Re , наоборот, свечение именно этих участков поверхности становится ярче. Характерно, что нанесение пленки Re не сопровождается увеличением испарения активного вещества. По-видимому, увеличение эмиссии участков между кристаллитами и приводит к увеличению интегральной эмиссии, отбираемой с катода. Такой результат при нанесении пленки Re , как показал анализ, может быть объяснен, с одной стороны, большей энергией связи компонентов активного вещества с Re , а с другой, - существенным возрастанием в этом случае пути миграции активного вещества, который зависит от условий отхода находящихся на подложке адсорбированных газов (у образцов без пленок миграция идет по зернам губки, размеры которых малы, а при наличии пленки - по пленке). Подтверждением такого подхода к объяснению полученных результатов является экспериментальный факт, заключающийся в том, что увеличение общепринятого времени высокотемпературного активирования катодов с пленкой Re на поверхности приводит к существенному улучшению их эмиссионных параметров.

Обязательным условием для улучшения эмиссионных параметров в случае, когда за эмиссию отвечает пленка активного вещества, является малая работа выхода образующейся системы адсорбат-адсорбент. С рассматриваемой точки зрения, чем выше энергия связи подложки с активным веществом и ниже работа выхода этой системы, тем больший вклад при прочих равных условиях в величину отбираемого с катода тока эмиссии должна вносить пленка активного вещества на поверхности зерен губки либо нанесенной пленки тугоплавкого металла.

Проведенные исследования адсорбционных свойств ряда металлов по отношению к компонентам активного вещества показали, что они наибольшие у Ni . В плане реализации рассмотренного выше подхода изучены свойства МПК с пленкой Ni на поверхности. Работа выхода такого катода на 0,15-0,2 эВ меньше, чем в случае катодов с пленкой Os-Ir-Al . При этом существенную роль в определении

эмиссии, как и в случае пленки Re, играют участки поверхности, расположенные между кристаллитами, а яркость их свечения гораздо выше, чем у катодов с пленкой Re, и в ряде случаев превышает яркость свечения участков катодов с пленкой Os-Ir-Al.

Важное значение для получения высоких эмиссионных параметров МПК имеет режим их обработки в процессе изготовления прибора. В случае МПК, как и в случае ОК, отрицательно на эмиссионных свойствах сказывается взаимодействие катода в этот период с выделяющейся двуокисью углерода. Обезгаживание образцов в ускоренном режиме характеризуется меньшим, по сравнению с обычным режимом, окислением свободного ЩЗМ на поверхности, что позволяет получать МПК с низким значением работы выхода даже без высокотемпературного активирующего прогрева.

В процессе формирования катода состав его рабочей поверхности существенно изменяется. Со временем прогрева увеличивается концентрация Ba-компоненты и заметно уменьшается концентрация вредных примесей. При этом у МПК с W губкой относительное содержание избыточного Ba на участках поверхности больше, чем у образцов с Re-W губкой. Наличие пленки Os-Ir-Al приводит к заметному увеличению содержания Ba-компоненты на эмиттирующей поверхности образцов с Re-W губкой. Состав поверхности исследованных катодов неоднороден на всех этапах их высокотемпературного прогрева.

Особое внимание было уделено вопросу о присутствии на поверхности катода кальция, т.к., несмотря на наличие его в составе активного вещества, в оже-спектрах поверхности активных катодов соответствующие ему пики отсутствуют. Анализ всей совокупности результатов, полученных при исследовании совместно нанесенных на монокристалл W (100) пленок CaO, BaO, и сопоставление их с литературными данными показывают, что отсутствие пиков в оже-спектрах обусловлено образованием на поверхности МПК кристаллитов, состоящих из CaO и BaO.

Наглядно проследить за образованием кристаллитов на рабочей поверхности МПК позволили проведенные исследования совместно нанесенных на монокристалл W (100) пленок бария и скандия. Скандий в последнее время широко используется для улучшения эмиссионных свойств МПК, но его роль в катоде пока остается невыясненной. Поэтому проведенные эксперименты по изучению совместных пленок бария и скандия представляют интерес и с этой точки зрения. Исследования показали, что пленка Ba на W формируется обычным образом –

послойно. При наличии же на подложке пленки скандия картина резко меняется. При субмонослойных покрытиях скандия на W пленка Ba формируется в два этапа: сначала образуется плотноупакованный монослой бария на скандированном вольфраме, а затем образуются и растут островки бария, т.е. при достаточно большой средней поверхностной концентрации бария сосуществуют монослойная пленка бария с барием в виде островков. Феноменологически отличия пленки Ba на чистом и скандированном вольфраме сводятся, по-видимому, к уменьшению потенциального рельефа на поверхности монослойной пленки бария на скандированном вольфраме, что приводит к росту подвижности атомов бария во втором слое и, в свою очередь, к образованию островков как более энергетически выгодных состояний.

Анализ всех полученных результатов, характеризующих свойства металлопористых катодов, показал, что единого механизма их эмиссии, по-видимому не существует. В зависимости от исходных материалов, используемых при изготовлении катодов, их физических свойств, условий изготовления и работы катодов определяющий вклад в эмиссию может быть обусловлен либо кристаллитами активного вещества, либо пленками активного вещества, расположенными на зернах губки или на поверхности пленки тугоплавкого металла, нанесенной на МПК, либо порами губки, заполненными активным веществом. Не исключено, что при определенных условиях ток эмиссии, отбираемый с катода, будет определяться всеми указанными частями рабочей поверхности МПК. Это, по сути дела, означает, что механизмы эмиссии катодов могут отличаться, чем, по-видимому, и объясняется тот факт, что механизм эмиссии МПК по литературным данным на сегодня остается невыясненным.

В связи с этим без знания технологических параметров МПК оптимизация и прогнозирование их свойств в процессе работы невозможны.

В работе высказаны некоторые соображения относительно срока службы МПК с различными механизмами эмиссии в предположении, что он определяется запасом активного вещества в катоде.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Основные результаты и выводы:

I. В процессе прогрева окислов ЩЗМ в вакууме при высокой температуре имеет место установление характерного для данной температуры прогрева квазистационарного состояния с нарушенной стехиометрией поверхности зерен и одинаковыми скоростями испарения компонентов. В первую очередь, при прогреве наблюдается нарушение стехио-

метрии на поверхности кристаллов, а затем и в их объеме. В случае тонких пленок окислов квазистационарные состояния не устанавливаются, т.к. до их установления пленка успевает испариться. Квазистационарные состояния зависят от внешних факторов (температура окисла, наложение электрического поля и др.). Установление квазистационарных состояний объясняет стабилизацию электронных свойств ОК при длительной их работе в условиях непрерывного испарения вещества в вакууме.

2. Существенную роль в механизме образования и поддержания на достаточном уровне концентрации избыточного металла в ОК и М-катоде в процессе активирования и длительной их работы в условиях высокого вакуума и высокой температуры может играть термическая диссоциация окислов щелочноземельных металлов, скорость которой существенно зависит от их состава.

При условии, что парциальное давление кислорода в приборе мало, т.е. поток кислорода извне на катод меньше, чем скорость испарения кислорода в квазистационарном состоянии, с помощью термической диссоциации можно получить катод, обладающий высокими эмиссионными свойствами и большим сроком службы. В противном случае длительная работа ОК возможна только при наличии дополнительного источника свободного металла, роль которого выполняет введенный в керн катода активатор.

3. В свете представлений о существовании квазистационарных состояний окислов ЩЗМ выбор добавки, вводимой в покрытие ОК с целью исключения искрения при отборе больших плотностей эмиссионного тока, должен производиться с учетом особенностей ее взаимодействия в условиях высокого вакуума с компонентами окислов - металлом и кислородом. Наиболее подходят для этого металлы, образующие, подобно Ni , прочные и хорошо растворимые в металле соединения с кислородом. При этом выбором режима разложения карбонатов должно быть сведено к минимуму окисление частиц добавки на стадии разложения карбонатов.

4. С целью исключения возможного окисления получаемого в процессе разложения карбонатов свободного ЩЗМ и, следовательно, улучшения начальной эмиссионной способности катодов целесообразно снижать максимальную температуру прокаливания катода в этот период до 1100-1150 К с одновременным увеличением, где это возможно, скорости откачки газов, выделяющихся из образца на этой стадии его формирования.

5. Взаимодействие окислов ЩЗМ с водородом определяется их исходной активностью, давлением водорода в приборе и температурой образца. Процесс сопровождается образованием значительных количеств свободного ЩЗМ на поверхности и в объеме зерен окисла. При этом, в первую очередь, возрастает его концентрация на поверхности. Существует предельное значение количества избыточного металла, которое может локализоваться на поверхности BaO и тройного окисла. Характер изменения эмиссионной способности окислов ЩЗМ в атмосфере водорода показывает, что их полная работа выхода определяется и внутренней, и внешней работой выхода кристаллов оксида.

6. Состав покрытий М-катодов непосредственно после их нанесения (преимущественно окислы ЩЗМ) предопределяет образование в оксидном слое в процессе хранения образцов в атмосферных условиях гидратов окислов ЩЗМ. Вследствие того, что устойчивость SrO к парам воды выше, чем BaO, в первую очередь, трансформацию в гидрат окиси испытывает Ba-компонента. Различная степень гигроскопичности окислов ЩЗМ и высокая начальная скорость испарения гидрата даже при низких температурах могут привести к существенному изменению состава покрытий в начальные часы прогрева образцов, по отношению к тому, который характерен для МНПО непосредственно после ее нанесения. Это, в свою очередь, приведет и к ухудшению эксплуатационных параметров катодов (отбираемый ток эмиссии, срок службы). Малый процент карбонизации особенно существенно сказывается в случае малых толщин покрытия (доли микрона), когда количество активного вещества в пленке мало. В этом случае возможна практически полная трансформация вещества пленки из окислов в гидраты окислов. С точки зрения поддержания необходимого состава покрытия при хранении образцов в атмосферных условиях и, следовательно, улучшения их эксплуатационных параметров необходимо увеличивать степень его карбонизации и сокращать до минимума сроки пребывания катодов на основе МНПО на воздухе.

7. Для получения ЭВП с большим сроком службы использование в качестве активных элементов молекулярно-напыленных пленок оксида толщиной в десятые доли микрона нецелесообразно, т.к. испарение свободных ЩЗМ резко возрастает с уменьшением их толщины. В случае М-катодов с малой толщиной покрытия существенно уменьшить срок службы могут также прикладываемое для отбора тока эмиссии анодное напряжение и электронная бомбардировка покрытия.

8. При нанесении на рабочую поверхность МПК пленок $Os-Ir-Al$, способствующих улучшению эмиссионных свойств катодов, скорости испарения компонентов активного вещества в зависимости от пористости губки могут и уменьшаться, и возрастать. МПК с различной пористостью губки при наличии пленок тугоплавких металлов на рабочей поверхности обнаруживают одинаковые скорости испарения компонентов активного вещества и эмиссионную способность, тогда как в отсутствие пленки эти параметры заметно различаются. Это означает, что нанесение пленок тугоплавких металлов на рабочую поверхность МПК с разной пористостью губки приводит к нивелированию скоростей испарения активного вещества и эмиссионных свойств образцов. Нанесение на рабочую поверхность пленок металлов приводит к увеличению срока службы МПК при том же отбираемом токе эмиссии.

9. В зависимости от исходных материалов, используемых для изготовления МПК, их физических свойств, условий изготовления и работы катодов, определяющий вклад в эмиссию может быть обусловлен либо кристаллитами активного вещества, либо пленками активного вещества, расположенными на зернах губки или на поверхности пленок тугоплавких металлов, наносимых на МПК, либо порами губки, заполненными активным веществом. Не исключено, что при определенных условиях эмиссия будет определяться всеми указанными частями рабочей поверхности. Это означает, что механизмы эмиссии МПК отличаются, что единого механизма их эмиссии не существует. По всей вероятности, именно с этим связан тот факт, что в литературе до настоящего времени механизм эмиссии МПК остается невыясненным.

Диссертация основана на материалах, опубликованных в следующих основных работах:

1. Пикус Г.Я., Шнюков В.Ф., Никонов В.П., Исследование термической диссоциации окислов щелочноземельных металлов в высоком вакууме// ФТТ.-1968.- 10, вып.1.-С.125-134.
2. Пикус Г.Я., Шнюков В.Ф. Термическая диссоциация окислов щелочноземельных металлов и ее роль в механизме активирования оксидного термокатода// Изв.АН СССР. Сер.физ.-1969.-33, №3.- С.397-404.
3. Шнюков В.Ф. Некоторые особенности процесса термической диссоциации окислов щелочноземельных металлов// УФЖ.- 1968.- 13, №9.- С.1440-1445.
4. Пикус Г.Я., Шнюков В.Ф. Термическая устойчивость монокристаллических пленок BaO, выращенных на грани (0001) монокристалла рения// Изв.АН СССР. Сер.физ.- 1973.- 37, №12.- С.2609-2612.
5. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Телега В.Н. Влияние режима разложения карбонатов ЩЗМ на состав и эмиссионные свойства получаемых окислов// Изв.АН СССР. Сер.физ.-1986.- 52, №8.- С.1500-1503.
6. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Минтусова О.А., Лушкин А.Е., Телега В.Н. Влияние режима термовакуумной обработки оксидных катодов на их состав и эмиссионные свойства// Электрон.техника. Сер.4.- 1989.- Вып.4.-С.50-54.
7. Пикус Г.Я., Тетеря В.П., Шнюков В.Ф. Влияние электрического поля на динамическое равновесие в оксидном катоде.- Тезисы докладов XIУ Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике.- Ташкент, 1970.- С.56.
8. Михайловский В.И., Пикус Г.Я., Перехватов В.В., Телега В.Н., Шнюков В.Ф. Влияние электрического поля на состав и электронные свойства поверхности кристаллов оксида бария// Поверхность. Физика, химия, механика.- 1989.- №11.- С.86-91.
9. Пикус Г.Я., Тетеря В.П., Шнюков В.Ф. Влияние постоянного электрического поля на электропроводность окислов щелочноземельных металлов// Радиотехника и электроника.- 1969.- 14, №1.-С.184-186.
10. Пикус Г.Я., Шнюков В.Ф. Особенности процесса взаимодействия окислов щелочноземельных металлов с водородом// УФЖ.- 1976.- 21, №5.- С.736-743.
11. Шнюков В.Ф. Влияние водорода на эмиссионные свойства окислов щелочноземельных металлов// Электрон.техника. Сер.1.- 1979.- Вып.4.- С.44-48.

12. Пикус Г.Я., Шнюков В.Ф., Романюк С.С. Влияние водорода на физико-химические и эмиссионные свойства оксидного катода// Электрон.техника. Сер.4.-1979.- Вып.1.- С.16-24.

13. Пикус Г.Я. Шнюков В.Ф., Влияние мелкодисперсных добавок некоторых металлов на физико-химические и эмиссионные свойства оксидных катодов// Радиотехника и электрон.- 1968.- 13, №12.- С.2273-2276.

14. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Зуев А.Е. Исследование газовыделения М-катодов в процессе обработки//Вестн. Киев. ун-та. Физика.- 1985.- Вып.26.- С.62-67.

15. Пикус Г.Я., Шнюков В.Ф., Христов А.Н. Исследование газовыделения и испарения катодов с плотным покрытием, полученным методом плазменного напыления// Электрон.техника. Сер.5.- 1971.- Вып.1.- С.11-19.

16. Шнюков В.Ф., Лушкин А.Е. Испарение М-катодов на разных кернах// Вестн.Киев.ун-та. Физика.- 1978.- Вып.19.- С.64-66.

17. Князев А.Я., Шнюков В.Ф., Свойства молекулярно-напыленного оксидного катода на ионнолегированном керне // Электрон.техника. Сер.1.- 1979.- Вып.2.- С.64-69.

18. Шнюков В.Ф., Лушкин А.Е. Влияние толщины покрытия М-катода на скорость испарения его компонентов// Электрон.техника. Сер.1.- 1978.- Вып.1.- С.58-62.

19. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е. Испарение молекулярно-напыленных пленок оксида малой толщины// Вестн.Киев.ун-та. Физика.- 1979.- Вып.20.- С.88-92.

20. Шнюков В.Ф., Лушкин А.Е. Влияние пленок иридия на испарение компонентов М-катода// Электрон.техника. Сер.1.- 1978.- Вып.6.- С.61-64.

21. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Зуев А.Е. Влияние гидратации покрытия на срок службы термокатодов на основе молекулярно-напыленных пленок оксида// Электрон.техника. Сер.1.- 1981.- Вып.4.- С.42-44.

22. Шнюков В.Ф., Любченко А.А. Особенности испарения компонентов молекулярно-напыленных пленок оксида при наложении электрического поля.- Краткие содержания докладов XVI Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике.- Махачкала, 1976.- С.159.

23. Шнюков В.Ф., Лушкин А.Е. Влияние электронной бомбардировки на скорость испарения компонентов молекулярно-напыленных пленок оксида// Вестн.Киев.ун-та. Физика.- 1986.- Вып.27.- С.76-79.

24. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Зуев А.Е., Ракитин С.П. Испарение металлопористых катодов// Радиотехника и электрон.- 1979.- 24, №6.- С.1184-1186.
25. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Зуев А.Е., Ракитин С.П. Испарение металлопористых катодов, покрытых пленками тугоплавких металлов разной толщины// Электрон.техника. Сер.I.- 1980.- Вып.8.- С.25-27.
26. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Зуев А.Е., Ракитин С.П. Влияние пленки тугоплавких металлов на испарение металлопористых катодов с различной пористостью губки// Электрон. техника. Сер.I.- 1982.- Вып.6.- С.36-38.
27. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Ракитин С.П. Влияние пленок металлов на свойства металлопористых катодов.- Тезисы докладов XVII Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике.- Москва, 1981.- С.178-179.
28. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Зуев А.Е., Распределительный термокатод// Авторское свидетельство №658476 с приоритетом от 25.12.1979 г.
29. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Телега В.Н., Ракитин С.П. Исследование состава поверхности металлопористых катодов методом электронной оже-спектроскопии// Электрон.техника. Сер.I.- 1986.- Вып.8.- С.30-33.
30. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Божко А.Н. О роли кальция в металлопористых катодах// Изв.АН СССР. Сер. физ.- 1991.- 55, №12.- С.2357-2361.
31. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Белодед В.В., Ракитин С.П. Исследование свойств металлопористых катодов в атмосфере водорода// Электрон.техника. Сер.I.- 1984.- Вып.9.- С.40-43.
32. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Белодед В.В., Ракитин С.П. Влияние водорода на свойства металлопористых катодов, покрытых пленкой Os-Ir-Al // Электрон.техника. Сер.4.- 1985.- Вып.I.- С.8-12.
33. Шнюков В.Ф., Михайловский Б.И., Лушкин А.Е., Божко А.Н. Влияние режима термовакуумной обработки металлопористых катодов на их физико-химические и эмиссионные свойства// Электрон. техника. Сер.I.- 1991.- Вып.5.- С.24-28.
34. Калиниченко Ю.В., Михайловский Б.И., Пикус Г.Я., Телега В.Н., Чайка Г.Е., Шнюков В.Ф. Исследование электронно-стимулирован-

ных нарушений стехиометрии в бинарных полупроводниковых соединениях// Сб. Физико-химические структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела.- Киев.- 1992.- С.328-337.

35. Пикус Г.Я., Чайка Г.Е., Шнюков В.Ф. Свойство саморегуляции отклонений от стехиометрии в ионных кристаллах бинарных соединений переменного состава// УФЖ.- 1992.- 37, №7.- С.1021-1039.

Вадим Федорович Шнюков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОКАТОДОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Подписано к печати 14.12.1993 г. Форм.бум. 60x84/16. Печ.л.2,25. Учетно-изд.л. 2,23. Зак.2547. Усл.-печ.л. 2,09.

Типография КВИУС