

Эмиссионные свойства сплава Pb—Ba, активированного лазерным облучением

© С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков, Н.М. Мустафаева

Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова,
100095 Ташкент, Узбекистан
e-mail: sardor.donaev@gmail.com

(Поступило в Редакцию 16 марта 2019 г.
В окончательной редакции 16 марта 2019 г.
Принято к публикации 13 апреля 2019 г.)

Проведен сравнительный анализ влияния температурной и лазерной активировки на значения коэффициента вторичной электронной эмиссии и работу выхода $e\phi$ сплава Pd—Ba (Ba — 1.5 at.%). Показано, что оптимальная плотность энергии лазерного облучения равна $\sim 2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Определены основные причины уменьшения эмиссионной эффективности Pd—Ba при длительном прогреве.

Ключевые слова: металлосплав, эмиссионные свойства, температурный отжиг, лазерная активировка, коэффициент вторичной электронной эмиссии, работа выхода, топография, эмиссионная эффективность.

DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48183.95-19

Введение

В современных электровакуумных приборах СВЧ, в частности импульсных магнетронах, до сих пор успешно используются сплавные катоды типа Pd—Ba. Однако с переходом к наноразмерным слоям существенно увеличивались требования к размерам и микроструктуре поверхности, однородности состава, электрическим параметрам и сроку службы этих катодов [1,2]. Катод Pd—Ba представляет собой двухфазный сплав с массовой долей бария 0.5–2%, причем одна фаза — интерметаллическое соединение Pd₂Ba или Pd₅Ba, вторая — тугоплавкий металл [1,3,4]. При использовании этих катодов выход годных магнетронов наивысший и составляет 75–80% и срок службы магнетронов не менее 5000 h. В отличие от других пленочных катодов в случае катодов из Pd—Ba ионная бомбардировка приводит к уменьшению работы выхода $e\phi$ на 0.3–0.4 eV [5]. После прекращения бомбардировки прежняя величина работы выхода восстанавливается. Вторично-эмиссионные свойства Pd—Ba под воздействием ионной бомбардировки также улучшаются.

Для применения сплавных катодов типа Pd—Ba в различных устройствах, например, в магнетронах, сначала (иногда периодически) проводится их активировка высокотемпературным прогревом до $T = 800\text{--}1100 \text{ K}$ в течение 3–5 h в условиях сверхвысокого вакуума или в атмосфере азота или водорода [6]. В связи с этим эти катоды изготавливаются в виде цилиндра, и внутри цилиндра размещается специальный узел нагрева. Для увеличения эмиссионной способности катода можно использовать метод низкоэнергетической ионной имплантации [7,8]. Основным преимуществом ионной имплантации является то, что этот метод можно использовать для катодов, вышедших из строя после

длительной эксплуатации. Однако и в этом случае после эксплуатации в течение 200–300 h необходимо будет проводить активировку при $T = 700\text{--}800 \text{ K}$. Как проведение высокотемпературного прогрева, так и ионной бомбардировки катодов связаны с очень многими трудностями (громоздкость установки, большое потребление электроэнергии, необходимость герметизации узла нагрева и др.) и неконтролируемыми эффектами. Поэтому очень важно изыскание других методов активировки, например лазерной обработки. Влияние лазерной обработки на физические свойства ионно-легированных полупроводников Si и GaAs хорошо изучены в работах [9,10]. В частности, установлено, что при лазерном отжиге Si, имплантированного ионами Co⁺ и Ba⁺, образованы нанопленки типа CoSi₂ и BaSi₂. Однако подобные исследования для металлов и металлосплавов практически не проводились.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу эмиссионных свойств сплавов Pd—Ba (Ba — 1.5 at.%), активированных температурным прогревом и лазерной обработкой.

Методика эксперимента

Исследования проводились в многокамерном приборе с четырехсеточным квазисферическим анализатором в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$. Использовались поликристаллические образцы Pd—Ba с размерами $8 \times 8 \times 0.2 \text{ mm}$. С помощью манипулятора мишень перемещалась по оси X и Y на 8–10 mm. Температурный отжиг осуществлялся с тыльной стороны образца нагревом вольфрамовой спирали (до $T = 800\text{--}900 \text{ K}$) или электронной бомбардировкой (до $T = 2000 \text{ K}$). Лазерный отжиг проводился с помощью твердотельного (Nd³⁺) импульсного лазера, имеющего следующие параметры: длина волны

1.06 и 0.53 μm (вторая гармоника), длительность импульсов на полувысоте 10–50 ns, плотность энергии W импульса на поверхности образца 0.1–0.3 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, частота повторения импульсов 1–50 Hz, нестабильность энергий импульса 3–5%. Лазерные лучи с диаметром 2–2.5 mm направлялись на поверхность мишени через кварцевое окошко. Изменяя положения мишени, можно было активировать всю поверхность сплава Pd–Ba. Исследования проводились с использованием методов: оже-электронной спектроскопии (ОЭС), растровой электронной микроскопии (РЭМ), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и снятием зависимостей коэффициентов вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ). Значение $e\phi$ определялось методом контактной разности потенциалов, т.е. по изменению положения начальной части спектра фотоэлектронов исследуемого образца, относительно спектра чистого Pd [11].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена динамика изменения максимального значения КВЭЭ σ_m и значения работы выхода $e\phi$ сплава Pd–Ba при активировке температурным прогревом и лазерным облучением. Анализ результатов ОЭС, снятых после каждого цикла обработки, показал, что как в процессе термической, так и лазерной обработки наряду с очисткой поверхности от загрязнений происходит диффузия атомов Ba к поверхности, вследствие чего изменяется состав и соответственно эмиссионные свойства поверхности Pd–Ba. Из рис. 1 видно, что в случае прогрева при относительно низких температурах ($T \leq 600$ K), когда на поверхности Pd–Ba содержится значительное количество примесных атомов, а диффузия Ba к поверхности еще мала, вторично-эмиссионные характеристики поверхности меняются незначительно.

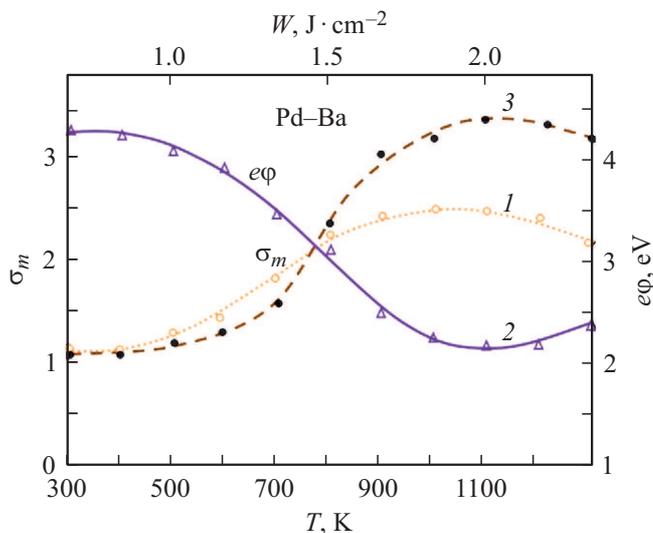


Рис. 1. Зависимости значения σ_m , $e\phi$ от температуры прогрева (1, 2) и плотности энергии лазерного облучения (3) для сплава Pd–Ba: 1, 3 — σ_m , 2 — $e\phi$.

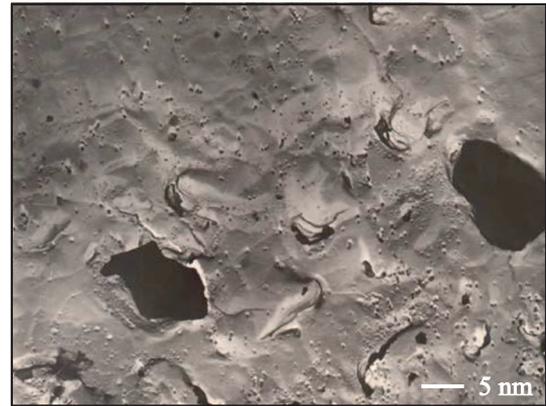


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности Pd–Ba, снятое после эксплуатации в течение более 500 h.

Высокотемпературный прогрев ($T \geq 1000$ K) приводит к резкому снижению концентрации примесных атомов и увеличению в поверхностных слоях относительной концентрации атомов Ba, что способствует существенному увеличению σ_m и уменьшению $e\phi$.

Наибольшее изменение параметров имеет место в интервале температур $T \approx 1050$ –1150 K. При этом интенсивность оже-пиков характерных примесных атомов уменьшается до минимума (см. таблицу). Начиная с $T = 1200$ K, наблюдается интенсивная десорбция бария с поверхности.

В случае лазерного облучения увеличение σ_m (уменьшение $e\phi$) начинается с плотности энергии $W \approx 0.8$ –1.0 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ и при $W \approx 2.0$ –2.2 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ достигает своего максимального значения и составляет ~ 3.5 , что значительно больше, чем в температурном прогреве. При лазерной активировке оптимальным являлся плотность энергии (см. таблицу).

При активировке в высоком вакууме концентрация Ba на поверхности увеличивается до 40–42 at.%, а концентрация примесных атомов O, C, S составляет 10, 2, 1 at.% соответственно. При активировке в атмосфере N_2 и H_2 поверхностная концентрация Ba составляет 42–45 at.%, а концентрации O, C, S — уменьшаются. Это приводит к существенному увеличению σ_m . Активировка сплава Pd–Ba в среде H_2 приводит к более интенсивному удалению примесных атомов при низких температурах, чем прогрев в высоком вакууме. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее авторами работ [2,6]. Лазерная активировка позволяет интенсивно удалить атомы примесных элементов и увеличить σ_m до 3.5 без напуска водорода (см. таблицу). Измерение профилей распределения атомов Ba по глубине показали, что высокая концентрация Ba содержится только на поверхности с толщиной $d = 3$ –4 Å, в интервале $d = 5$ –15 Å, концентрация Ba составляет ~ 30 at.% и в этих слоях формируется сплав типа Pd_2Ba .

Влияние условий активировки на эмиссионные свойства PdBa

Условия активировки	$W, \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	T_{opt}, K	Концентрация атомов в at.%					σ_m	$e\varphi, \text{eV}$
			Ba	Pd	O	C	S		
В высоком вакууме	–	1100	41	46	10	2	1	2.5	2.5
В атмосфере N_2	–	1000	42	49	8	1	–	2.9	2.2
В атмосфере H_2	–	1000	45	51	4	–	–	3.6	2.2
В высоком вакууме	2	–	44	51	4	–	–	3.5	2.2

Отметим, что активировка Pd–Ba в среде кислорода в определенных условиях (при образовании монослойного покрытия типа Ba_2O или BaO) приводит к существенному уменьшению работы выхода $e\varphi$ [2,8]. Из таблицы видно, что при активировке Pd–Ba в условиях высокого вакуума (хотя поверхностная концентрация O_2 составляет $\sim 10 \text{ at.}\%$) максимального уменьшения $e\varphi$ не наблюдается. Это объясняется тем, что при наличии примесных атомов O, C, S концентрация Ba на поверхности будет меньше одного монослоя. Кроме того, результаты ОЭС показали, что после активировки на поверхности образуется некоторое количество соединений типа C + O, S + O. Только при полном удалении C и S происходит существенное уменьшение $e\varphi$.

Известно, что в процессе эксплуатации катодов эмиссионные параметры могут меняться из-за адсорбции атомов остаточных газов на поверхности, длительного прогрева и бомбардировки ее заряженными частицами (электронами, ионами, остаточного газа). Простая выдержка Pd–Ba, активированного лазерным облучением, в вакууме $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$ в течение 5–6 h приводила к уменьшению σ_m до ~ 2.7 и появлению на поверхности атомов углерода до $\sim 1\text{--}1.5 \text{ at.}\%$ и увеличению концентрации кислорода до 7–8 at.%. Затем в течение 100 и более часов состояние поверхности практически не изменялось. В случае длительного прогрева этого же образца Pd–Ba при $T \approx 700\text{--}750 \text{ K}$ значения σ_m и $e\varphi$ заметно не изменялись в течение 500–550 h.

Дальнейшее увеличение времени прогрева приводило к монотонному уменьшению σ_m и при $t \geq 600 \text{ h}$ значение σ_m стабилизировалось на уровне 1.9–2.

Повторная лазерная активировка этого же катода при $T \approx 1050 \text{ K}$ не приводила к заметному увеличению σ_m . Для выяснения причины ухудшения эмиссионной эффективности нами снимались РЭМ-изображения поверхности Pd–Ba, подвергнутой прогревом в течение $\sim 600 \text{ h}$.

Из рис. 2 видно, что на гладкой поверхности Pd–Ba имеются отдельные дефектные участки с диаметрами 10–15 μm . Дальнейшие исследования показали, что глубина этих участков достигает 20–30 μm . По-видимому, износ катодов на основе Pd–Ba обусловлен появлением на его поверхности дефектных участков в виде пузырьков. Результаты ОЭС показали, что в этих участках содержится значительное количество атомов C

($\sim 11 \text{ at.}\%$), S (2.5 at.%), O (13 at.%). Увеличение концентрации примесных атомов в дефектных участках могут быть обусловлены диффузией O, C и S из объема Pd–Ba.

Заключение

Сравнительный анализ показал, что в условиях высокого вакуума лазерная активировка приводит к значительно большому увеличению σ_m , чем в случае температурной активировки. Это объясняется интенсивным удалением примесных атомов O, C, S под действием лазерных лучей. Определены оптимальные режимы лазерной активировки. Показано, что активированные сплавы Pd–Ba выдерживают значительные температурные нагрузки ($T \approx 700 \text{ K}$) в течение 450–500 h. Дальнейшее увеличение времени прогрева приводит к появлению дефектных участков, обогащенных атомами O, C и S.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Дюбуа Б.Ч., Королёв А.Н. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. Вып. 1 (508). 2011. С. 5–24.
- [2] Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. Вып. 4 (497). 2008. С. 3–21.
- [3] Ли И.П., Леденцова Н.Е., Поляков В.С., Силаев А.Д., Каширина Н.В., Калущин С.В., Комиссарчик С.В., Лифанов Н.Д. // Научные технологии. 2014. № 11. С. 32–38.
- [4] Дмитриева В.Н., Есаулов Н.П., Журавлев Н.Н., Рождественский В.М. // Благородные металлы и их применение: сб. Свердловск. 1971. Вып. 28. С. 58.
- [5] Гнуцев Н.М., Каничева И.Р., Курсанова Т.С. // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1970. Вып. 12. С. 131.
- [6] Дюбуа Б.Ч., Сытник А.Я. // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1976. Вып. 6. С. 68.
- [7] Умирзаков Б.Е., Мирзаев Д.А., Нормуродов М.Т. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. Вып. 9. С. 25–32.
- [8] Умирзаков Б.Е., Донаев С.Б. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2014. Вып. 2 (521). С. 65–72.

- [9] Мурадкбилов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 10. С. 58–62. [Muradkabilov D.M., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // J. Surf. Investigation. 2013. Vol. 7. N 5. P. 967–971.]
- [10] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 146–149. [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donayev S.B., Mavlyanov B.B. // Tech. Phys. 2013. Vol. 58. N 9. P. 1383–1386.]
- [11] Умирзаков Б.Е., Нормуродов М.Т., Раббимов Э.А. // Известия РАН. Сер. физическая. 1992. Т. 56. № 7. С. 48–53.