

13

Термоэмиссионные и электрические свойства поверхности рения, активированной окисью иттрия

© Е.В. Рутьков, А.В. Нащекин, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 30 мая 2025 г.

Принято к публикации 5 июня 2025 г.

Разработана лабораторная технология создания рениевых катодов, активированных оксидом иттрия, как полностью покрытых активированным слоем, так и с локальной активацией, когда слоем покрыта только часть поверхности. Нанесение оксида иттрия приводит к существенному понижению работы выхода рениевых катодов от величины 5.15 eV для чистого рения до 3.4 eV для активированной поверхности. Элементный состав активированной поверхности представлен только атомами иттрия и кислорода с малой долей рения. Такие катоды термически стабильны по крайней мере до $T = 2500$ K, расчетная величина термоэмиссионного тока при этой температуре составляет ~ 100 A/cm².

Ключевые слова: термоэлектронная эмиссия, коэффициент серости, рений, иттрий, катод, истинная температура.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61608.61-25

Введение

Эффективные катоды, поверхность которых активируется оксидами металлов III группы или торием известны более 70 лет. Наибольшей популярностью пользуются иридиево-иттриевые катоды, которые пришли на замену вольфрам-ториевым катодам ориентированно с 70-х годов прошлого века и завоевали широкую популярность [1–5]. Они используются в электрофизических приборах различного назначения, высоковакуумных датчиках, электронных пушках.

Главный недостаток иридиево-иттриевых катодов — их дороговизна и необходимость использование иридия, который является банковским металлом и находится во многих странах под особым контролем. Кроме того, иридий, даже активированный иттрием, нельзя нагревать до очень высоких температур, так как при приближении к температуре его плавления (2720 K) он, как и все металлы, теряет механическую прочность. Это ограничивает токи, которые могут быть получены с таких катодов. В связи с этим представляется перспективным изучить возможность активации окисью иттрия более высокотемпературных металлов, например, рения. Это особенно актуально для электрофизических приборов, в которых используется нагрев электронным ударом, например, в электронных спектрометрах, печах двойного вакуума и т. д.

В СССР имелась технология выпуска активированных катодов, и они производились серийно, но „реформы“ последних 30 лет привели к ее утере и прекращению производства. В настоящее время такие катоды производятся только в США, находятся под экспорт-

ным контролем и не могут поставляться в Россию из-за санкций. Рениевые катоды, активированные окисью иттрия, вообще серийно не изготавливаются, имеется лишь считанное число публикаций на эту тему [6].

Ранее мы предложили лабораторную технологию создания иридиево-иттриевых катодов [7]. Целью настоящей работы является изучения возможности активации рениевых катодов окисью иттрия и получение данных об их эмиссионных и электрофизических свойствах.

1. Экспериментальная техника

При разработке рениевого катода, активированного оксидом иттрия, необходимо было решить следующие задачи. Во-первых, надо было реализовать способ нанесения оксида иттрия на поверхность рениевой фольги или проволоки и исследовать влияние пленки на эмиссионную способность поверхности и ее термостабильность. Катоды, производимые в США или в СССР, обычно покрываются слоем Y₂O₃ толщиной 25 – 30 μm. Во-вторых, корректно измерить истинную температуру полученных пленочных катодов. Без точного знания истинных температур нет возможности корректно определить работу выхода катода. В рабочем режиме основная часть тепла с поверхности нагретого катода уносится оптическим излучением [8], и без знания истинной температуры невозможно правильно выбрать режим нагрева катода, особенно учитывая, что технический предел температурной стабильности рениевых эмиттеров как ленточных, так и проволочных составляет порядка 2600 K. В-третьих, представлялось важным изучить стабильность активированных катодов в отношении

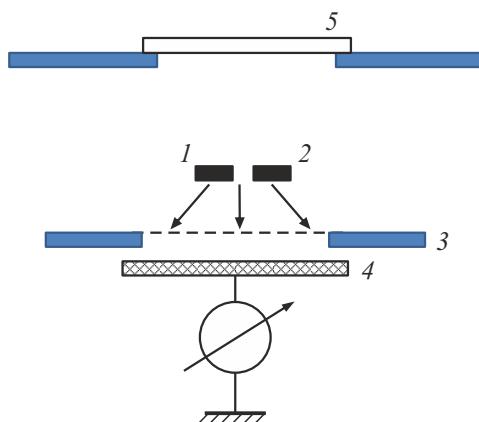


Рис. 1. Упрощенная схема экспериментальной установки: 1 — чистая рениевая лента; 2 — рениевая лента с покрытием из оксида иттрия; 3 — антидинатронная сетка; 4 — коллектор; 5 — окно для пирометрирования.

высокотемпературного нагрева и вакуумных условий, в частности, изучить влияние нагрева на элементный состав пленки и возможную микро- и нанонеоднородность катодов.

Опыты проводились в сверхвысоковакуумной камере призменного электронного спектрометра, где также имелась возможность измерять термоэлектронную эмиссию [8]. Использовались рениевые ленты размером $40 \times 1 \times 0.02$ mm. Перед нанесением оксида иттрия лента очищалась попеременным нагревом в кислороде при $P \sim 10^{-5}$ Torr ($T = 1500$ K) и в сверхвысоком вакууме при 10^{-9} Torr ($T = 2500$ K) за счет прямого накала переменным током. При этой обработке с поверхности десорбировались все примеси, и регистрировались лишь оже-пиками рения. Лента одновременно с очисткой текстурировалась: текстура проката изменялась на текстуру рекристаллизации и поверхность оказывалась выражена гранью (10–10), которая имела работу выхода $e\varphi = 5.15$ eV [3].

Степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляла $\sim 99.5\%$; поверхность была однородна по работе выхода с точностью ± 0.05 eV. Температуру ленты определяли оптическим микропирометром с точностью ± 5 K, вся центральная часть образца была однородна по температуре.

Часть экспериментов проводили в специальной высоковакуумной камере с эффективным узлом сбора термоэлектронов и окном для пирометрирования из сапфирового стекла. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В камеру рядом друг с другом устанавливались два ленточных рениевых образца, очищенных как описано выше. Обе ленты имели одинаковые геометрические параметры, также у них совпадали зависимости яркостной температуры и токов термоэлектронов от тока накала ленты. Отбор термоэлектронов осуществлялся с центральной части образцов размером 7 mm. Расположение электродов коллекторного узла

обеспечивало близкий к 100 % сбор термоэлектронов. Таким образом, и пирометрические, и термоэмиссионные измерения могут быть проведены одновременно и для атомно чистой, и для активированной окисью иттрия поверхности.

Исследования топографии поверхности в масштабе от 10 μ m до 10 nm, а также элементного состава образцов проводились в растровом электронном микроскопе JSM-7001F (Jeol, Япония), оборудованном приставкой рентгеновского микроанализа IncaX-sight (Oxford Instruments, England). Вакуум в камере составлял $\sim 10^{-6}$ Torr.

Чистая поверхность рения оказалась гладкой, с присутствием микрорельефа в виде длинных полос шириной 2–3 μ m вдоль направления проката; на более мелком масштабе наблюдалась точечные дефекты с характерным размером 100–200 nm, занимающие долю площади порядка 5 %. Результаты элементного анализа подтверждали состав ленты из 100 % рения с присутствием на поверхности незначительного органического загрязнения.

2. Создание на катоде покрытия из оксида иттрия

Покрытие из оксида иттрия механически наносилось на поверхность рения в форме тринитрата иттрия $Y(NO_3)_3$. Для этого навеска чистого иттрия растворялась в 5 % азотной кислоте, а полученный раствор выпаривали до состояния густой пасты, и затем ее наносили на поверхность рениевой ленты при комнатной температуре. Затем лента высушивалась, помещалась в вакуумную камеру и прогревалась в высоком вакууме. При этом молекулы $Y(NO_3)_3$ распадались, азот и кислород десорбировался, а на поверхности оставался оксид иттрия, скорее всего, состава Y_2O_3 . Этот способ позволял либо покрывать всю поверхность однородным слоем, либо создавать на ней „ пятна“ из оксида иттрия разных размеров в диапазоне (1–10) mm². По нашим оценкам, толщина слоя составляла 20–40 μ m, зритально он был однороден. Толщина слоя оценивалась следующим образом: в кислоте растворяли ~ 5 mg иттрия, после выпаривания воды получившуюся пасту целиком наносили на обе стороны ленты. Зная площадь нанесенного покрытия и плотность оксида иттрия, можно (приблизительно) оценить толщину получившегося слоя.

Однако при наблюдении в микропирометр было видно, что при первом нанесении оксида иттрия поверхность неоднородна, на ней имелись пятна с температурным различием в 30–40 K. Затем ленты вынимались из вакуумной камеры, и на них повторно наносился оксид иттрия по процедуре, описанной выше. При этом ситуация менялась: поверхность оказывалась однородной по температуре во всем интервале пирометрирования с

точностью ± 5 К. Дальнейшее нанесение окисной пленки не приводило к каким-либо качественным изменениям.

3. Результаты

В литературе данные о работе выхода рениево-иттриевых катодов практически отсутствуют, хотя данные о существовании таких катодов имеются [6]. Это затрудняет их использование при проектировании установок, так как нет возможности корректно определить термическую нагрузку на катодный узел и величины токов эмиссии.

В связи с этим мы провели прямые измерения работы выхода рениево-иттриевых катодов методом прямой Ричардсона [9]. Этот метод требует измерения абсолютных температур эмиттирующего образца. В эксперименте измерялись лишь величины яркостной температуры методом пиromетрирования. Для ее пересчета в истинную температуру необходимо знать коэффициент серости ε (эмиссионную способность) изучаемого образца. Справочные данные относительно этой величины отсутствуют в литературе, есть лишь данные для пленочной системы иридий-оксид иттрия, измеренные нами в работе [7], и данные для объемного триоксида иттрия, очень сильно отличающиеся по величине [10,11]. Отметим, что тонкая пленка диэлектрика на поверхности металла может сильно отличаться от объемного материала по величине коэффициента серости из-за электрических полей, порождаемых контактной разностью потенциалов и проникающих глубоко в объем диэлектрика [12]. В настоящей работе мы использовали значение $\varepsilon = 0.6$, определенное нами ранее для тонких пленок из окиси иттрия на иридии [7].

3.1. Определение истинной температуры рениевого катода с пленкой из окиси иттрия

Покрытие рениевой ленты окисью иттрия с двух сторон до состояния однородного слоя приводило к уменьшению ее яркостной температуры на ~ 100 К по сравнению с температурой чистого образца (рис. 2).

Воспользуемся известным выражением, связывающим истинную T_t и яркостную T_b температуры [13]:

$$1/T_b - 1/T_t = (\lambda/c) \ln(1/\varepsilon), \quad (1)$$

где $\lambda = 6.65 \cdot 10^{-7}$ м — длина волны, на которой проходили измерения яркостной температуры; $c = 1.438 \cdot 10^{-2}$ м·К — постоянная Вина; ε — коэффициент серости образца. Воспользуемся нашей работой [7], в которой определен коэффициент серости пленки из окиси иттрия на иридии $\varepsilon = 0.6$. Например, для $T_b = 1523$ К в случае пленки из окиси иттрия на рении и с учетом $\varepsilon = 0.6$ получили $T_t = 1580$ К, хотя для

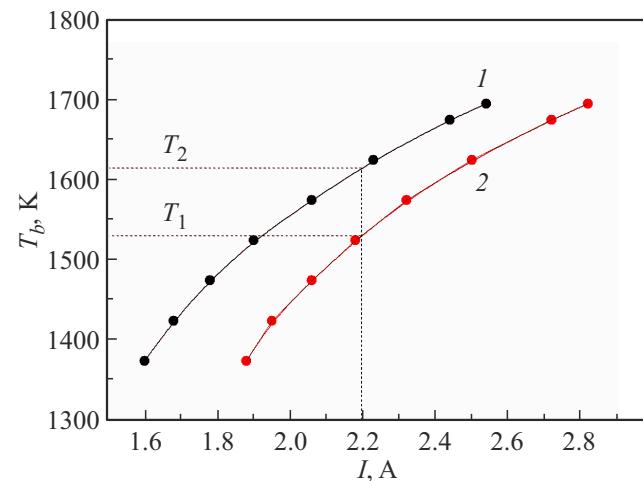


Рис. 2. Зависимость яркостной температуры чистого рения (1) и рениевого образца с покрытием из окиси иттрия (2) от тока накала ленты.

той же чистой рениевой ленты получали $T_t = 1740$ К, т.е. истинная температура понизилась на $\Delta T = 160$ К.

Отметим, что в случае пленки из окиси иттрия на иридии истинная температура уменьшалась на ~ 250 К [7], а на рении — на ~ 160 К; это связано с тем фактом, что $\varepsilon_{\text{Re}} > \varepsilon_{\text{Ir}}$ [10]. Аналогичные результаты мы наблюдали ранее при образовании пленки графита на родии: пленка толщиной всего ~ 30 нм уменьшала истинную температуру ленточного образца на 400 К (!) за счет резкого увеличения коэффициента серости почти в три раза [14]. Это связано с тем, что центральная часть накаливаемой ленты сбрасывала мощность практически исключительно за счет излучения.

3.2. Определение работы выхода рениевых катодов, покрытых оксидом иттрия

На ленте из рения, очищенного как описано выше, создавали пленочное покрытие из оксида иттрия по всей ее длине с обеих сторон. Для определения работы выхода использовали уравнение Ричардсона [9]:

$$I = (1 - R)A_0 \cdot s \cdot T^2 \exp(-e\varphi/kT), \quad (2)$$

где I — измеренный термоэмиссионный ток, R — коэффициент отражения электронов от поверхности, $A_0 = 120 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ — универсальная постоянная (постоянная Ричардсона), k — постоянная Больцмана, s — площадь эмиттирующей поверхности.

На рис. 3 показана зависимость термоэлектронного тока с рениевого образца, дважды покрытого окисью иттрия, от температуры ленты (кривая 1). Для сравнения показана аналогичная зависимость для чистого рения (кривая 2). Видно, что покрытие окисью иттрия увеличивает термоэлектронную эмиссию более чем на четыре порядка. Из наклона графика

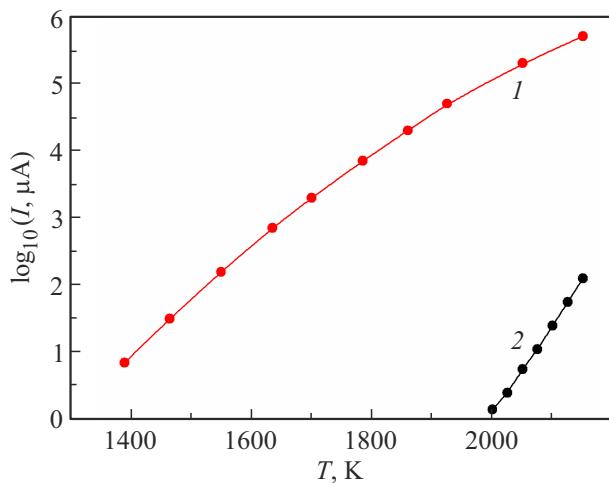


Рис. 3. Зависимость термоэлектронного тока рениевого образца с покрытием из оксида иттрия (1) и чистого рения (2) от температуры.

$\ln(I/T^2) = f(1/kT)$ находили ричардсоновскую работу выхода $e\varphi = (3.4 \pm 0.1) \text{ eV}$. Отметим, что такую же работу выхода получали и методом полного тока, используя прямую формулу Ричардсона после подстановки истинной температуры, измеренного тока термоэлектронной эмиссии с учетом $A_0 = 120 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ в предположении, что $R = 0$ и с учетом того, что перед коллектором находился электрод с сеточным окном $7 \times 20 \text{ mm}$ — это позволяло осуществлять практически полный сбор термоэлектронов с ленты с эмиттирующей площади $7 \times 1 \text{ mm} = 0.07 \text{ cm}^2$.

Кроме того, используя формулу (2), можно найти разность работ выхода между чистым рением и рением, покрытым окисью иттрия, измеряя ток термоэмиссии с чистого рения I_1 и с образца с окисью иттрия I_2 при одинаковой температуре. В этом случае $\ln(I_2/I_1) = \Delta e\varphi/kT$. Для данного случая $\Delta e\varphi = 1.8 \text{ eV}$; зная $e\varphi$ чистого рения (5.15 eV), получим $e\varphi = 3.4 \text{ eV}$ для рения с окисью иттрия.

3.3. Топография поверхности рениевых катодов, покрытых оксидом иттрия

Измерение топографии поверхности проводилось с помощью электронного микроскопа в широком интервале масштабов от сотен микрон до сотен нанометров. Результаты измерений представлены на рис. 4.

Видно, что на всех масштабах поверхность является существенно неоднородной и очень развитой: она покрыта подобием „розеток“, которые имеют характер фракталов, воспроизводясь по форме при увеличении масштаба рассмотрения. По данным микроанализа эти „розетки“ образованы оксидом иттрия, который образуется на поверхности при термическом распаде тринитрата и десорбции газов, входящих в его состав.

Подобная сложная топография ставит вопрос о природе измеренной ричардсоновской работы выхода. Видимо, для такой развитой поверхности ее неправомерно считать термодинамической константой, так как величина площади эмиттирующей поверхности, входящая в уравнение Ричардсона, неизвестна. Ее следует считать лишь эффективной работой выхода, которая описывает реальные термоэмиссионные свойства, но должна с осторожностью использоваться при более тонких рассмотрениях процессов в адсорбционном слое. В нашем же случае хорошее совпадение работы выхода оксида иттрия на рении, определенной из графика Ричардсона и методом полного тока, говорит о том, что реальная площадь эмиссии с ленты близка к величине $S = 0.07 \text{ cm}^2$.

3.4. Элементный состав поверхности пленочных катодов Re-YO_x

Элементный состав пленки определялся методом рентгеновского микроанализа. Глубина зондирования определяется глубиной проникновения первичного пучка возбуждающих электронов с энергией 30 keV, которая составляет порядка 100–150 nm [15]. Результаты измерений представлены в таблице.

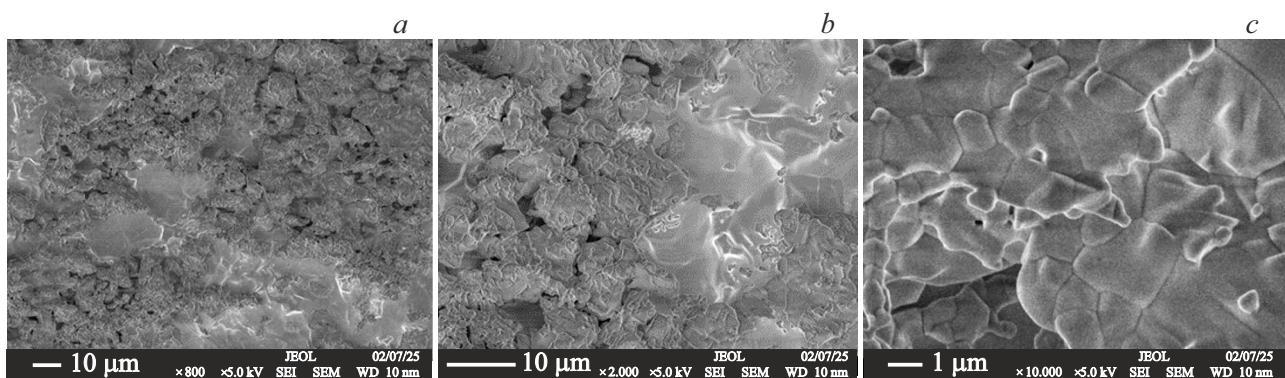


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности рениевой ленты, активированной оксидом иттрия. Масштабы рисунков *a* и *c* различаются в 10 раз.

Элементный состав пленки, измеренный методом рентгеновского микроанализа

Элемент	Концентрация, at.%
O (K)	74.05
Y (L)	24.32
Re (M)	1.63

Как видно, на поверхности присутствуют в основном кислород и иттрий, а также рений в следовых количествах. Это означает, что пленка носит практически сплошной характер и высокотемпературные прогревы до 2500 К не приводят к образованию смешанных оксидов или интерметаллидов, как можно было бы ожидать.

Отметим, что измеренный элементный состав никак не может быть отнесен к традиционно описываемому триоксиду Y_2O_3 , скорее этот состав можно описать формулой YO_3 , которая не наблюдается в традиционной химии. Отметим, что данные измерения были проведены не в высоковакуумной камере непосредственно при нагреве катода, а при комнатной температуре после его переноса через атмосферу. Вероятно, что измеренный состав окисла носит кислородоизбыточный характер по сравнению с тем, что реально имеется в рабочем состоянии. Так, ранее, при изучении иридиево-иттриевого катода наблюдалось существенно увеличение его работы выхода при ухудшении вакуума из-за натекания атмосферных газов, предположительно связанное именно с созданием кислородной избыточности поверхностного состава оксида иттрия.

3.5. Термостабильность пленочного катода и плотность термоэмиссионного тока

С практической точки зрения, основным преимуществом рениево-иттриевых катодов перед иридиево-иттриевыми является возможность работы при экстремально высоких температурах за счет высокой температуры плавления рения ($T \approx 3463$ К) [16]. Так, иридиево-иттриевые катоды, как правило, перегорают при $T = 2200 - 2300$ К, что хорошо соответствует известному техническому пределу термической стабильности проволоки и лент из иридия. Для рения же этот предел составляет 2500–2600 К, он определяется скоростью сублимации рения с поверхности, что позволяет получать существенно большие токи эмиссии электронов.

Лента прогревалась при $T = 2500$ К, а ток термоэлектронной эмиссии измеряли при $T = 2000$ К, он был стабилен и не изменялся после высокотемпературного прогрева — это косвенно говорит о сохранении (неразрушении) пленочного покрытия и неизменности работы выхода, что позволяет по формуле Ричард-

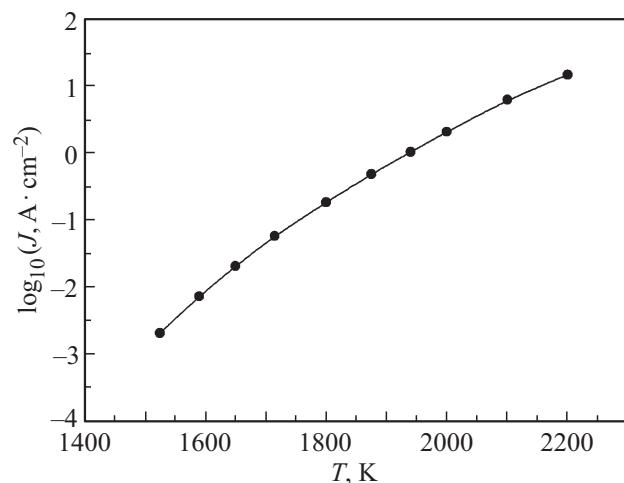


Рис. 5. Зависимость плотности тока J рениевого образца с покрытием из окиси иттрия от температуры.

сона рассчитать величину ожидаемой термоэлектронной эмиссии при $T = 2500$ К. Такая термоустойчивость связана, прежде всего, с высокой температурой плавления окиси иттрия ($T \approx 2688$ К) [16]. Отметим, что расчетная плотность тока при $T = 2500$ К составляет величину $J = 100 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, тогда как в эксперименте мы регистрировали ток, не превышающий 20 мА за счет ограничений пространственным зарядом в соответствии с известным законом Генри-Ленгмюра [9].

Образование пленки из окиси иттрия на рении увеличивает его термоэмиссионную способность во всем температурном интервале. Из данных по работе выхода пленочных катодов и их истинных температур можно найти температурную зависимость плотности тока J катода, используя уравнение Ричардсона (рис. 5).

3.6. Работа катодов в условиях среднего вакуума ($\sim 10^{-5}$ Torr)

Ранее [7] было обнаружено существенное ухудшение термоэмиссионной способности иридиевых катодов, активированных окисью иттрия, при работе в среднем вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр, имеющем большое практическое значение. В сверхвысоком вакууме при $P \leq 10^{-8}$ Торр катоды демонстрировали очень хорошую воспроизводимость термоэмиссионных параметров.

Для рениево-иттриевого катода такое уменьшение эмиссионной способности тоже имеет место. Так, ухудшение вакуумных условий до $5 \cdot 10^{-5}$ Торр за счет натекания атмосферных газов или чистого кислорода при температуре катода $T \leq 1500$ К приводит к уменьшению величины термоэлектронной эмиссии более чем в 100 раз.

Скачивание напущенных газов не приводит к полному восстановлению эмиссии при $T < 1500$ К, для этого необходим подъем температуры до 1700–1800 К, что приводит к скачкообразному подъему эмиссионного тока на несколько порядков. Видимо, как и в случае с

иридием, высокими эмиссионными свойствами обладает кислородно-дефицитная фаза окиси иттрия, возникающая при высокотемпературном прогреве в вакууме. Известно, что кислород, адсорбирующийся на поверхности металлов, существенно повышает работу выхода, резко снижая термоэмиссионный ток [3,5]. Нагрев выше 1700 К приводит к восстановлению эмиссионной способности катода, видимо, за счет термической десорбции избыточного кислорода. Это означает, что в таких условиях традиционная система стабилизации тока катода за счет стабилизации эмиссии оказывается относительно неэффективной и может приводить к быстрому перегоранию катодов.

Заключение

Таким образом, разработана лабораторная технология изготовления рениевых катодов, активированных окисью иттрия, и показана эффективность их работы в широком интервале температур, в том числе экстремально высоких. Определена работа выхода поверхности $e\varphi = 3.4 \text{ eV}$. Показана высокая термостабильность катодов и потенциальная возможность снятия экстремально высоких плотностей термоэмиссионных токов до $100 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ и выше. Выявлены области температур и давлений, при которых катод способен эффективно работать в условиях среднего вакуума.

Благодарность

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.L. Cronin. IEE Proc., **128** (1), 19 (1981). DOI: 10.1049/ip-i-1.1981.0012
- [2] R. Baptist, C. Bieth, C. Ryu. J. Vac. Sci. Technol., **B14** (3), 2119 (1996). DOI: 10.1116/1.588883
- [3] V.S. Fomenko. *Handbook of Thermionic Properties* (Plenum Press Data Division, NY, 1966)
- [4] P.E. Gear. Vacuum, **26** (1), 3 (1975). DOI: 10.1016/S0042-207X(76)80412-5
- [5] W.H. Kohl. *Handbook of Materials and Techniques for vacuum devices* (Reinhold Publishing, NY, 1967)
- [6] J.J. Manura. *Note 92: Yttria Coated Mass Spectrometer Filaments*. (Scientific Instrument Services, Ringoes NJ Fall, 2005), <https://www.sisweb.com/referenc/applnote/app-92.htm>
- [7] E.B. Рутьков, Н.Р. Галль. ПТЭ, **4**, 122 (2019). DOI: 10.1134/S0032816219040141 [E.V. Rut'kov, N.R. Gall. Instrum. Exp. Tech., **62** (4), 573 (2019). DOI: 10.1134/S0020441219040109]
- [8] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. Surf. Sci., **645**, 63 (2016). DOI: 10.1016/j.susc.2015.10.022
- [9] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомюнова. Эмиссионная электроника (Наука, М., 1966)
- [10] И.К. Кикоин. Таблицы физических величин: справочник (Атомиздат, М., 1976)
- [11] R. Honnerov, J. Martan, Z. Vesel, M. Honner. Sci. Rep., **7**, 1386 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-01574-x
- [12] С.Р.Моррисон. Основы физико-химии поверхности (МИР, М., 1977) [S.R. Morrison. The Chemical Physics of Surfaces (Plenum, NY, 1977)]
- [13] А.Н. Гордов. Основы пирометрирования (Металлургия, М., 1971)
- [14] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков. Письма в ЖЭТФ, **100** (10), 708 (2014). DOI: 10.7868/S0370274X14220056 [E.V. Rut'kov, N.R. Gall. JETP Lett., **100** (10), 625 (2015). DOI: 10.1134/S0021364014220159]
- [15] Х. Ибах (ред.). Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности (Зиннатне, Рига, 1980)
- [16] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник (Химия, Л., 1977)