

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.4.3>

УДК: 537.533

## ПОЛЕВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

Е.П. Шешин, В.М. Лобанов, Н.Н. Чадаев, С.В. Лобанов

Московский физико-технический институт  
(Национальный исследовательский университет)  
141700, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 5

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2022 г.

**Аннотация.** Представлены результаты исследования объемной и поверхностной электронной структуры графит-оксидного автокатода и оксидного термокатода с помощью электростатического дисперсионного энергоанализатора цилиндрической конструкции. Использовались оксиды на основе тройного карбоната щелочноземельных металлов. Получены энергетические спектры электронов в авто- и термоавторежиме, показана возможность исследования энергетической электронной зонной структуры оксидного термокатода методом полевой электронной спектроскопии.

**Ключевые слова:** автоэмиссия, термоэмиссия, автокатод, оксидный термокатод, электронная спектроскопия, электронная структура.

**Автор для переписки:** Лобанов Вячеслав Михайлович, [lobanov.vm@mipt.ru](mailto:lobanov.vm@mipt.ru)

### Введение

Метод полевой электронной спектроскопии применяется в основном для исследования металлов, полуметаллов и полупроводников, давая информацию о зонной структуре вблизи уровня Ферми и механизме эмиссии электронов, что особенно ценно для материалов катодов, но почти не применяется для исследования зонной структуры кристаллов оксида бария, входящего в состав

эмиссионных материалов всех типов термокатодов. Во многом это обусловлено трудностью совмещения методики приготовления образца полевой электронной спектроскопии в виде острия с физическими свойствами кристаллов оксида бария и карбоната, из которого приготавливаются эти кристаллы термическим разложением в вакууме.

В предлагаемой работе, используя опыт работы с углеродными материалами, авторы попытались преодолеть указанные трудности при исследовании методом полевой электронной спектроскопии двух катодов: графит-оксидного автокатада, изготовленного прессованием из смеси порошков пирографита и тройного карбоната щелочноземельных металлов и серийно выпускаемого оксидного термокатада. В своем исследовании авторы пользовались электростатическим дисперсионным энергоанализатором автоэлектронов цилиндрической конструкции [1, 2], совмещенным с электронным проектором. Разрешение энергоанализатора было не хуже 30 мэВ, диапазон сканируемых энергий не менее 5 эВ.

## 1. Графит-оксидный катод

Графит-оксидные катоды размерами 1,2×1,2×2,5 мм прессовались из смеси порошков тройного карбоната (Ba,Sr,Ca)CO<sub>3</sub> и пирографита и с помощью аквадага крепились на эмиссионном торце серийных катодно-подогревных узлов (КПУ). Термометрирование КПУ в диапазоне до 700 °С в условиях высокого вакуума производилось с помощью хромель-копелевой термопары. Проведение серии измерений в условиях различного теплового контакта термопары с эмиссионным торцом подогреваемого автокатада позволило ограничить погрешность градуировочной кривой интервалом ±10 °С.

Стабильное эмиссионное изображение графит-оксидного автокатада и ток эмиссии были получены в вакуумных условиях  $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  Торр только после прогрева до температуры  $\sim 700$  °С и завершения термоактивации и газовыделения разлагающихся карбонатов. Вольт-амперные характеристики полного тока, измеренные при подогреве катода до температур 530÷660 °С,

имели форму петли гистерезиса и обладали двумя вертикальными участками самопроизвольного роста и падения тока (рис. 1).

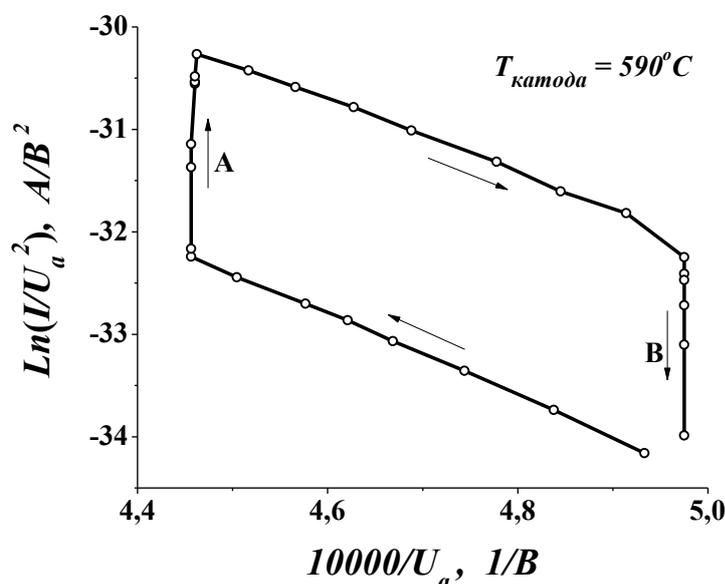


Рис. 1. Гистерезисная вольт-амперная характеристика полного тока графит-оксидного автокатода с участками токовой активации – А и деактивации эмиссии – В

Процесс самопроизвольного изменения эмиссионной способности графит-оксидного автокатода на вертикальных участках ВАХ полностью соответствовал известному процессу активирования током оксидных термокатодов [3, 4]. Электронно-микроскопические фотографии поверхности катода показывали, что частицы оксида бария располагались по поверхности катода произвольным образом, в том числе и в областях локального усиления поля – на выступах слоистых кристаллитов пирографита, которые, разогреваясь протекающим током, нагревали кристаллы оксида бария, вызывая их активацию и термоэлектронную эмиссию. Таким образом, гистерезисные ВАХ отражали процессы активации током и эмиссии кристаллов оксида бария с чистой поверхностью.

Для измерения энергетических спектров автоэлектронов образцы устанавливались на четырехступенной манипулятор в сверхвысоковакуумную камеру с энергоанализатором. При давлении газов не более  $5 \times 10^{-8}$  Торр и температуре 200 - 250 °С образцы обезгаживались в течение нескольких часов,

затем в течение 4-х часов проводилась их термоактивация – температура постепенно повышалась до 700 °С, разложение карбонатов контролировалось по выделению газов O, CO и CO<sub>2</sub> с помощью квадрупольного масс-спектрометра ХТ100М. Прогрев заканчивался, когда практически прекращалось выделение этих газов.

Токовая активация графит-оксидных катодов проводилась в электронном проекторе с балластным сопротивлением 10 МОм при нормальной температуре и вакуумных условиях не хуже  $1,5 \times 10^{-9}$  Торр. На автокатод подавалось эмиссионное напряжение, при неизменном его значении в течение нескольких минут наблюдался самопроизвольный рост яркости эмиссионного изображения катода и тока эмиссии от величины  $\sim 10$  нА до 10 - 20 мкА и его стабилизация. После токовой активации эмиссионное напряжение понижалось, и эмиссионное изображение катода выводилось на оптическую ось энергоанализатора.

Энергетические спектры автоэлектронов графит-оксидных катодов при нормальной температуре были многопиковыми, форма основных пиков была близка к гауссовской, см. рис. 2, что в особенности относилось к форме низкоэнергетического пика, асимметрия которого соответствовала электронам с гауссовским распределением после туннелирования через треугольный барьер. Спектры практически не смещались в область низких энергий при увеличении напряжения эмиссии и относительная величина двух основных пиков не зависела от напряжения эмиссии. Это указывало на высокую проводимость поверхности кристаллов оксида бария, высокую плотность состояний в энергетических зонах, формирующих эти пики, и прежде всего в поверхностных, обеспечивающих электронную экранировку поверхности эмитирующего кристалла.

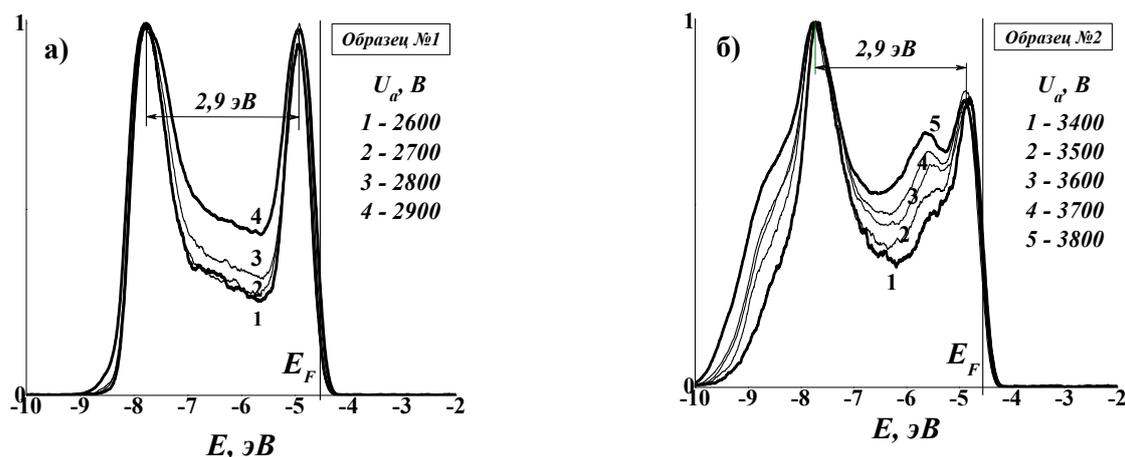


Рис. 2. Многопиковые энергетические спектры автоэлектронов двух образцов графит-оксидного автокатода

На основе представлений об электронной зонной структуре кристаллов оксида бария и анализа полученных результатов предложена модель эмиссии электронов из графит-оксидного автокатода [5]:

- графитные кристаллиты автокатода, разогреваясь протекающим током, нагревают кристаллы оксида бария, вызывая их активацию и возбуждая электроны донорных уровней [4] из запрещенной зоны в зону проводимости;

- донорные электроны, эмитирующие со дна зоны проводимости, и электроны, эмитирующие из зоны поверхностных состояний, располагающейся на вершине запрещенной зоны оксида бария [6], совместно формируют высокоэнергетический максимум спектра;

- электроны зоны поверхностных состояний высокой плотности, открывающейся в запрещенной зоне кристаллов оксида бария после токовой активации и удаления кислорода с эмиссионной поверхности, обеспечивают высокую экранировку эмиссионной поверхности кристаллов оксида бария и формируют низкоэнергетический максимум спектра.

Проведенные работы по полевой электронной спектроскопии графит-оксидного автокатода показали возможность исследования поверхностной электронной зонной структуры эмитирующего кристалла оксида бария с помощью электростатического дисперсионного энергоанализатора.

Из подобных исследований, проведенных ранее, известен цикл работ по полевой электронной микроскопии и спектроскопии микрокристаллов оксида бария, в электронном проекторе с энергоанализатором задерживающего типа [7-10]. Все измерения проводились при нормальной и пониженной температурах, и процесс самопроизвольного роста тока эмиссии, токовой активации кристаллов оксида бария, когда в условиях повышенных температуры, электрического поля и тока эмиссии образуются поверхностные электронные состояния, являющиеся главным источником электронов оксидного термокатода, не наблюдался.

## 2. Оксидный термокатод

Для выполнения работ по полевой электронной спектроскопии серийно выпускаемых оксидных термокатодов была проведена модернизация манипулятора пятой вращательной степенью свободы вокруг горизонтальной оси и контактной системой под катодно-подогревной узел плоского оксидного термокатода.

В условиях вакуума  $\sim 2 \times 10^{-9}$  Торр на обезгаженный, не подвергавшийся термоактивации оксидный термокатод на основе тройного карбоната, подавалось высокое напряжение и постепенно повышался ток накала. Самопроизвольный рост эмиссионного тока начинался при температуре  $\sim 640$  °С. Измеренный энергетический спектр автоэлектронов (рис. 3а) состоял из единственного пика идеальной гауссовской формы с шириной спектра на полувысоте равной 0,3 эВ и свидетельствовал об эмиссии электронов высокой монохроматичности с поверхностных электронных состояний.

Для уменьшения нагрузки на вторично-электронный умножитель энергоанализатора ток накала и температура катода уменьшались до  $\sim 590$  °С. Токовая активация – самопроизвольное подрастание эмиссионного тока – имела место при каждом повышении анодного напряжения; при понижении напряжения эмиссии – деактивация – самопроизвольное понижение тока эмиссии – начиналась при самых низких напряжениях и не прекращалась до исчезновения тока подобно тому, как она протекала у графит-оксидного катода.

Поэтому измерения спектров и зондовой ВАХ производились в направлении уменьшения анодного напряжения от максимально активированного состояния при  $U_a = 6500$  В.

На рис. 3б представлены спектры при нескольких значениях анодного напряжения. Наблюдавшееся смещение спектров в направлении низких энергий при уменьшении напряжения соответствовало процессу токовой деактивации – уменьшению плотности поверхностных состояний, проводимости поверхности и ее электронной экранировки, но, возможно, было обусловлено динамикой изгиба зон эмитирующего кристалла оксида бария. Рассчитанная по спектрам ВАХ зондового тока имела протяженный линейный участок, соответствовавший однопиковым гауссовским спектрам, который указывал на автоэмиссионный режим измерений, см. рис. 3г, область излома ВАХ соответствовала моменту исчезновения дополнительного пика на низкоэнергетическом склоне спектра.

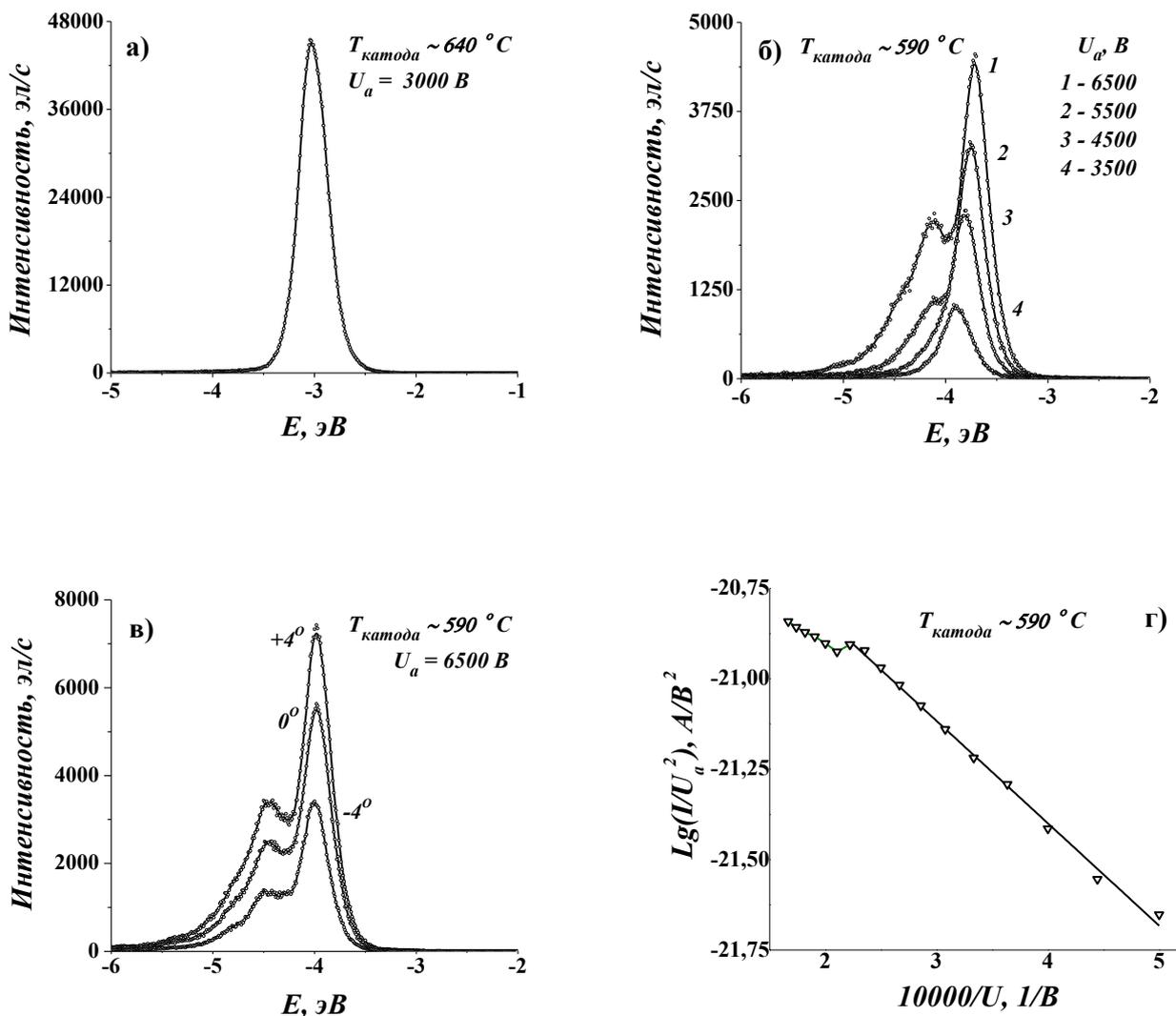


Рис. 3. Энергетические спектры автоэлектронов и вольт-амперная характеристика оксидного термокатода:  
 а) в момент начала активации током;  
 б) при нескольких значениях анодного напряжения;  
 в) при трех ориентациях по горизонтали зондируемого участка катода относительно оси энергоанализатора;  
 г) ВАХ зондового тока при анодных напряжениях 6000÷2000 В

Общий вид и ширина полученных спектров (распределений эмитированных электронов по энергиям) не противоречили распределениям эмитированных электронов по скоростям, приведенным в [4]. При анодных напряжениях 6500 В и 5500 В, рис. 3б, спектры были двухпиковые, а при напряжениях 4500 В и 3500 В дополнительный пик на склоне низких энергий исчезал. Была проведена проверка двухпикового спектра на ориентационную зависимость. На рис. 3в представлены спектры трех положений катода:

исходного  $0^\circ$  и повернутого в горизонтальной плоскости на  $\pm 4^\circ$ , когда зондируемая область поверхности катода с помощью манипулятора смещалась по горизонтали и выводилась на электронно-оптическую ось энергоанализатора. При изменении ориентации зондируемой области в направлении  $+4^\circ \rightarrow 0^\circ \rightarrow -4^\circ$  эмиссия зондируемой области падала, и оба пика спектра понижались в равной мере, в отличие от спектров с граней вольфрама (100)W [11], германия (100)Ge [12] и углеродных кристаллитов и нанотрубок [13], что свидетельствовало об одинаковой поверхностной природе эмитирующих электронов, образующих пики спектра.

## **Заключение**

Методом полевой электронной спектроскопии с помощью электростатического дисперсионного анализатора исследована электронная структура оксидных катодов, эмитирующих в автоэлектронном режиме. Токовая активация эмиссионной поверхности оксида бария достигалась как в результате саморазогрева графитовой подложки протекающим током, так и при обычном нагреве серийного катодно-подогревного узла. Температура начала токовой активации и появления зон поверхностных электронных состояний на эмитирующей поверхности оксида бария  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Плотность состояний в поверхностных электронных зонах настолько высока, что обеспечивает электронную экранировку поверхности подобную экранировке у металлических автокатодов. Полученные результаты показывают, что высокая плотность поверхностных электронных состояний и низкая работа выхода электронов обеспечивают возможность исследования электронной структуры кристаллов оксида бария в режиме автоэмиссии.

## Литература

1. Кузнецов В.А., Шешин Е.П. Методика и применение анализаторов энергетического спектра автоэлектронов. *Приборы и техника эксперимента*. 1972. №5. С.7-16.
2. Бахтизин Р.З., Лобанов В.М., Кучербаев Г.Ю., Юмагузин Ю.М. Расчет траекторий электронов в электростатических линзах. *Радиотехника и электроника*. 1988. №4. С.1556-1558.
3. Киселев А.Б. *Металлооксидные катоды электронных приборов*. Москва, МФТИ. 2001. 240 с.
4. Никонов Б.П. *Оксидный катод*. Москва, Энергия. 1979. 240 с.
5. Lobanov S.V., Sheshin E.P. Carbonate-based field emission cathode. *Materials today: Proceedings*. 2018. №5. P.26140-26145.
6. Капустин В.И., Ли И.П. *Теория, электронная структура и физико-химия материалов катодов СВЧ-приборов*. Москва, Инфра-М. 2020. 370 с.
7. Кирсанова Т.С., Тумарева Т.А., Иванов В.А. Особенности автоэлектронной спектроскопии тонких пленок ВаО. *Известия АН СССР. Серия физическая*. 1985. Т.49. №9. С.1721-1724.
8. Тумарева Т.А., Иванов В.А., Кирсанова Т.С., Васильева Н.В. Автоэлектронная спектроскопия пленок ВаО различной структуры. *Физика твердого тела*. 1989. Т.31. №2. С.12-18.
9. Васильева Н.В., Иванов В.А., Кирсанова Т.С., Тумарева Т.А. Формирование, рост и электронные спектры микрокристаллов окиси бария. *Физика твердого тела*. 1990. Т.32. №2. С.368-372.
10. Тумарева Т.А., Крупина И.Г. Исследование закономерностей формирования пленок окиси бария на вольфрамовом острие полевыми методами. *Физика твердого тела*. 1997. Т.39. №8. С.1476-1478.
11. Gadzuk J.W., Plummer E.W. Field Emission Energy Distribution (FEED). *Reviews of Modern Physics*. 1973. V.45. №3. P.487-548.

12. Shepherd W.B., Peria W.T. Observation of surface-state emission in the energy distribution of electrons field-emitted from (100) oriented Ge. *Surface Science*. 1973. V.38. №2. P.461-498.
13. Лобанов В.М. Особенности энергораспределения автоэлектронов из углеродных наноэмиттеров. *Журнал технической физики*. 2005. Т.75. №11. С.92-96.

**Для цитирования:**

Шешин Е.П., Лобанов В.М., Чадаев Н.Н., Лобанов С.В. Полевая электронная спектроскопия оксидных катодов. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2022. №4 <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.4.3>