

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2023.4.6>

УДК: 537.533

## ОСОБЕННОСТИ ЭМИССИИ И ПОЛЕВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОКСИДНОГО ТЕРМОКАТОДА

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

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

Статья поступила в редакцию 13 марта 2023 г.

**Аннотация.** Представлены результаты исследования эмиссионных характеристик и газовыделения оксидного термокатода методом временных диаграмм в диапазоне температур  $678\div 885$  °С и токов эмиссии от 0,08 до 1,3 мА, установлена прямо пропорциональная зависимость парциальных давлений выделяющихся газов СО и СО<sub>2</sub> от тока эмиссии катода. Измерены энергетические спектры эмитированных электронов оксидного термокатода при температуре  $\sim 600$  °С, соответствующие модели «пятнистого катода». Представлена динамика изменения энергетического спектра эмитированных электронов «пятнистого катода», показывающая существование этапов активации, роста и деактивации эмиссии «пятен» при увеличении напряжения эмиссии.

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

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

## Введение

Метод полевой электронной спектроскопии позволяет изучать электронную структуру объема и поверхности эмиссионного материала вблизи уровня Ферми, обладает уникальными возможностями анализа электронной структуры наноразмерных областей объема и поверхности материала в условиях эмиссии электронов, воздействия электрического поля, электрического тока и температуры, адсорбции и десорбции атомов и молекул, позволяет измерять вольт-амперные характеристики зондируемых нанообластей в режиме счета электронов. Условия анализа материалов столь близки к условиям термоэлектронной эмиссии, что метод полевой электронной спектроскопии естественным образом применим для изучения эмиссионных свойств кристаллов оксида бария и его энергетической электронной зонной структуры.

В настоящей работе мы докладываем результаты исследования эмиссионных свойств серийного оксидного термокатода на основе тройного карбоната щелочноземельных металлов методом полевой электронной спектроскопии. Катод предварительно обезгаживался прогревом, а затем подвергался процедурам термо- и токовой активации в соответствии с технологическими рекомендациями.

При исследовании эмиссионных свойств графит-оксидного автокатада [1], а затем оксидного термокатада [2], отмечалось увеличение парциальных давлений окиси и двуокиси углерода в вакуумной камере стенда. Выделение этих газов, характеризующее термическое и электролитическое разложение карбонатов, наблюдалось при эмиссионных испытаниях катодов как подвергавшихся, так и не подвергавшихся процедурам термо- и токовой активации. Естественным образом возникла необходимость исследования газовыделения активированного оксидного катода в зависимости от температуры, величины эмиссионного тока и длительности токоотбора, полученные результаты так же докладываются в настоящей работе.

## 1. Методика измерений

В качестве образцов для эмиссионных измерений использовались серийные катодно-подогревные узлы (КПУ) торцевого типа диаметром 1 мм с эмиссионным слоем на основе тройного карбоната щелочноземельных металлов. Вначале проводилось их термометрирование, измерялась их градуировочная характеристика  $T_{\text{катода}} = f(I_{\text{накала}})$  в условиях измерительного стенда. Для этого с торца катодно-подогревного узла снимался эмиссионный слой и на чистую никелевую поверхность приваривалась хромель-копелевая термопара, затем КПУ помещался в вакуумную камеру и на его торец через окно наводился лазерный пирометр. В диапазоне температур  $200 \div 700$  °С градуировочная характеристика КПУ несколько раз измерялась с помощью термопары, затем, в диапазоне до 1100 °С на нее накладывалась характеристика, измеренная с помощью пирометра. Измерения выполнялись в условиях высокого вакуума, разброс показаний позволил ограничить погрешность градуировочной характеристики интервалом  $\pm 7$  °С.

Испытуемые катоды поочередно устанавливались в вакуумную камеру на 5-степенной манипулятор и обезгаживались прогревом до температуры  $\sim 200$  °С. После обезгаживания проводились процедуры термо- и токовой активации в соответствии с технологическими рекомендациями. При обезгаживании и активации катода давление газов в камере поддерживалось не выше  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  Торр с помощью откачного поста. По окончании активации и достижении давления остаточных газов  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  Торр откачной пост отключался, открывался шибер и вакуум с давлением не хуже  $2 \cdot 10^{-8}$  Торр поддерживался магниторазрядным насосом камеры УСУ-6.

Измерения эмиссионных характеристик оксидного термокатода проводились на стенде, который содержал электростатический дисперсионный энергоанализатор автоэлектронов, радиочастотный квадрупольный масс-спектрометр, с помощью которого контролировались парциальные давления выделяющихся и остаточных газов, аналого-цифровые преобразователи для

измерения напряжений и токов эмиссии катода и персональный компьютер для управления измерениями.

Для проведения спектральных измерений катод эмиссионным торцом поворачивался к аноду энергоанализатора и ориентировался на его зондовое отверстие. Давление остаточных газов при спектральных измерениях не превышало  $2 \cdot 10^{-9}$  Торр.

## 2. Эмиссия и газовыделение оксидного термокатода

Термо- и токовая активация оксидного катода проводилась в соответствии с технологическими рекомендациями. Вначале, в течение нескольких минут температура катода плавно поднималась в диапазоне  $400 \div 1100$  °С. Температура задавалась током накала по градуировочной характеристике. Затем, при рабочей температуре катода  $\sim 900$  °С на него подавалось эмиссионное напряжение. Ток эмиссии постепенно поднимался до величины 1,4 мА и некоторое время поддерживался на этом уровне до достижения стабилизации тока. Давление выделяющихся газов в камере контролировалось с помощью масс-спектрометра.

По окончании процедур активации измерялись вольт-амперные характеристики в диапазоне температур  $678 \div 885$  °С и парциальные давления газов методом временных диаграмм: напряжение эмиссии плавно поднималось до достижения эмиссионным током величины  $\sim 1$  мА, некоторое время выдерживалось на постоянном уровне, а затем понижалось до нуля. Одновременно регистрировались временные диаграммы напряжения, тока эмиссии и парциальных давлений газов в диапазоне атомных масс  $12 \div 44$  а.е.м.

На рис. 1 приведены временные диаграммы изменения тока эмиссии катода и парциальных давлений выделяющихся газов, которые полностью повторяли временную диаграмму эмиссионного напряжения, кроме горизонтального участка выдержки напряжения, на котором токи показывали активационный рост и этот рост повторяли давления выделяющихся газов.

Диаграммы парциальных давлений газов показывали отсутствие выделения молекулярного кислорода, а давления выделяющихся атомарного

кислорода, воды и углерода были в несколько раз меньше давлений выделяющихся окиси и двуокиси углерода. Причем диаграмма окиси углерода начиналась не от общего '0' парциальных давлений газов, а от уровня парциального давления остаточного азота.

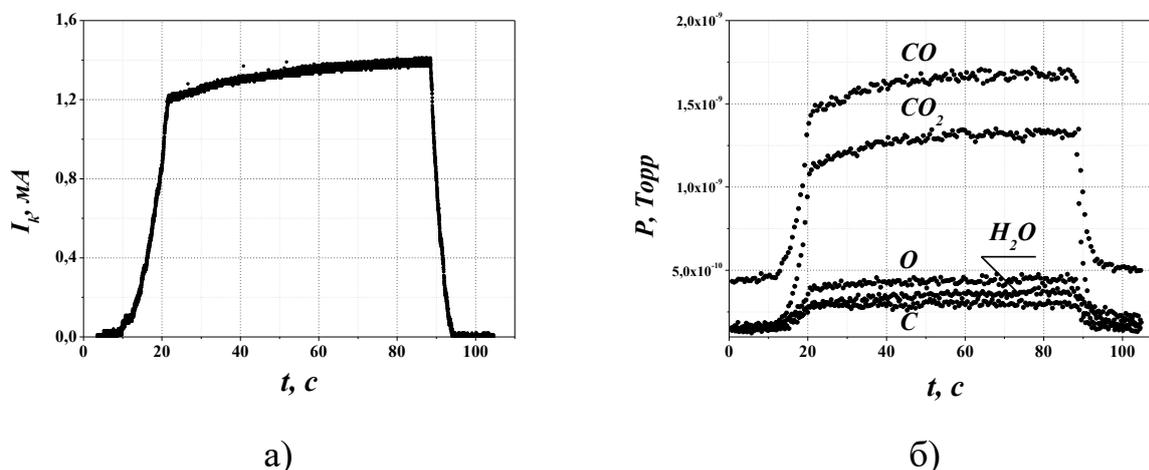


Рис. 1. Временные диаграммы тока эмиссии с участком активационного роста на 22÷88 секундах – а) и парциальных давлений выделяющихся газов оксидного термокатода при температуре 885 °С – б).

Активированный катод ставился на длительные испытания при температуре 885 °С и токе 1 мА и трижды: через 15 часов, 42 часа и 96 часов работы повторялись измерения вольт-амперных характеристик и парциальных давлений газов в диапазоне атомных масс 12÷44 а.е.м. и температур 678÷885 °С. Обработка полученных данных позволила построить характеристики парциального давления газов  $CO$  и  $CO_2$ , выделявшихся при работе оксидного термокатода (см. рис. 2).

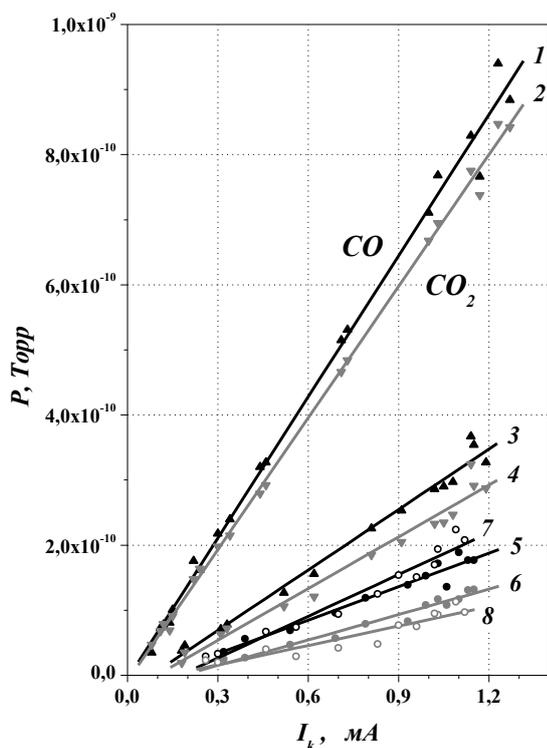
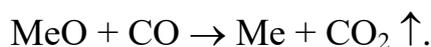
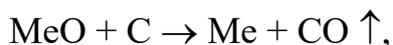


Рис. 2. Характеристики парциального давления газов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , выделявшихся из оксидного термокатада при токоотборе от 0,08 до 1,3 мА в диапазоне температур  $678\div 885$  °С: 1,2 – исходные, 3,4 – через 15 часов, 5,6 – через 42 часа и 7,8 – через 96 часов работы термокатада при токоотборе 1 мА.

Измеренные с помощью временных диаграмм вольт-амперные характеристики обладали гистерезисом, который определялся активационным участком диаграмм тока, но таким же участком роста обладали и диаграммы давлений газов, поэтому построенные характеристики парциального давления выделяющихся газов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  имели линейный вид, показывали прямо пропорциональную зависимость давлений газов от токов эмиссии катода в диапазоне  $0,08\div 1,3$  мА при температурах  $678\div 885$  °С.

Выделение двуокиси углерода свидетельствовало о термоэлектролизе карбонатов щелочноземельных металлов, оставшихся внутри зерен после процедур термо- и токовой активации; временные диаграммы парциального давления углерода указывали на стимулирование термического разложения остатков органического связующего током эмиссии; линейные характеристики и временные диаграммы выделения окиси углерода и атомарного кислорода указывали на протекание термохимических реакций восстановления по известным формулам:



Построение характеристик парциального давления выделяющихся газов показало, что через 15 часов после начала испытаний активированного катода его газовыделение уменьшилось в 3 раза, через следующие 27 часов оно еще уменьшилось более чем в 1,5 раза, а через 96 часов после начала испытаний процесс газовыделения изменился: если выделение двуокиси углерода продолжало падать, то выделение окиси углерода немного, но увеличилось.

Измерение вольт-амперных характеристик показало, что вместе с уменьшением газовыделения в течение всего времени испытаний оксидного термокатада токотбором, эмиссионный ток монотонно уменьшался от начального максимального значения 1,25 мА при напряжении эмиссии 320 В до величины 1,1 мА, т.е. на 12 % при том же напряжении эмиссии.

Таким образом, в результате длительных эмиссионных испытаний оксидного термокатада установлено, что процессы термо- и токовой активации, сопровождающиеся газовыделением, продолжают при дальнейшей его работе, причем количество выделяющихся газов CO и CO<sub>2</sub> прямо пропорционально величине тока эмиссии.

### 3. Электронная спектроскопия оксидного термокатада

После термо- и токовой активации токи эмиссии катода оказались столь велики, что при измерениях энергетических спектров эмитированных электронов пришлось ограничить диапазон температур катода величиной 600 °С для уменьшения нагрузки на вторично-электронный умножитель энергоанализатора.

Измеренные спектры активированного катода, подобно описанным ранее в [2] энергетическим спектрам эмитированных электронов неактивированного оксидного термокатада, показывали очень хорошую электронную экранировку

эмиссионной поверхности: при увеличении анодного напряжения энергоанализатора их ведущий высокоэнергетический край почти не сдвигался в область низких энергий, но сами спектры расширялись в низкоэнергетическую область, превращаясь из узкого однопикового в широкие многопиковые. Причем, амплитуда спектра с ростом напряжения эмиссии могла возрастать, затем падать, а потом вновь могла нарастать. В таких условиях построение вольт-амперных характеристик зондового тока теряло смысл.

На рис. 3 представлена динамика изменения энергетического спектра эмитированных электронов оксидного термокатода в диапазоне анодных напряжений энергоанализатора  $U_a = 500 \div 900$  В и температуре катода  $\sim 600$  °С. При низких значениях напряжения  $U_a = 500 \div 600$  В спектр имел однопиковую форму с шириной на полувысоте  $\sim 250$  мэВ, его амплитуда увеличивалась вместе с ростом напряжения, см. рис. 3а. Затем, при напряжениях  $U_a = 600 \div 700$  В, амплитуда падала и спектр расширялся в область низких энергий, формируя дополнительный низкоэнергетический пик, смещение которого относительно основного достигало  $\Delta = 330$  мэВ. В диапазоне  $U_a = 700 \div 900$  В амплитуда основного высокоэнергетического пика продолжала падать, а дополнительный пик увеличивался, превращаясь в основной, и продолжал смещаться в область низких энергий до  $\Delta = 1,15$  эВ, формируя многопиковый спектр с шириной на полувысоте  $\sim 1$  эВ, см. рис. 3б.

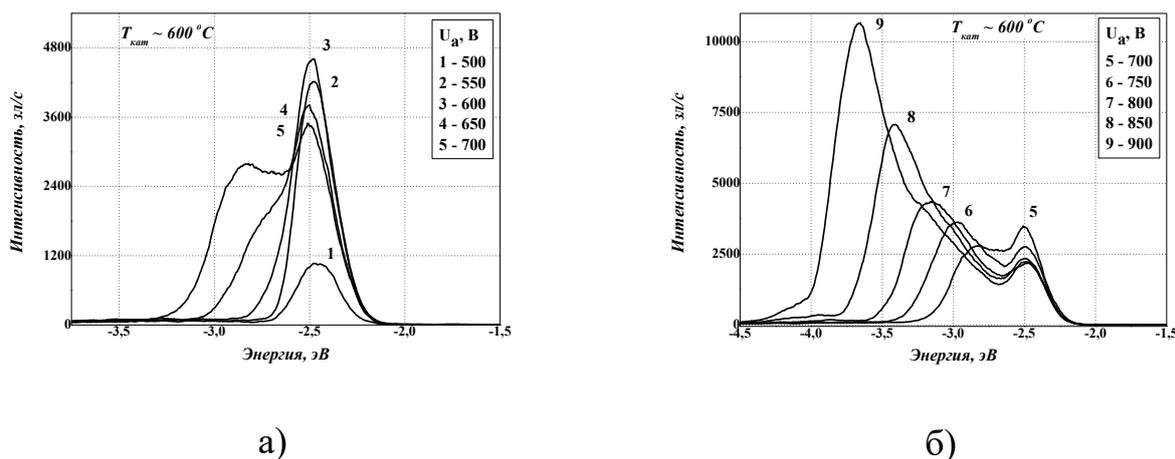


Рис. 3. Динамика изменения энергетического спектра эмитированных электронов активированного оксидного термокатода в диапазоне анодных напряжений  $U_a=500\div 900$  В, начинающаяся однопиковой формой.

В работе [2] была представлена динамика изменения спектра неактивированного оксидного термокатода, когда с повышением анодного напряжения на низкоэнергетическом склоне однопикового гауссовского спектра с шириной на полувысоте  $\sim 300$  мэВ появлялся дополнительный пик электронов той же, поверхностной природы, и этот пик мог быть отнесен к эмиссии электронов из другой зоны ПЭС, залегающей на 0,4-0,5 эВ глубже. Но динамика изменения спектра активированного катода, представленная на рис. 3, показывающая процесс смещения дополнительного низкоэнергетического максимума и формирования многопикового спектра протяженностью от -2,5 эВ до -4 эВ с шириной на полувысоте  $0,5\div 1$  эВ адекватно объяснима лишь в рамках модели “пятнистого катода” и формирования спектра как суперпозиции от нескольких эмиссионных пятен, локализованных в области зондирования и отличающихся значениями напряжений токовой активации и падениями напряжения на внутреннем сопротивлении эмитирующего зерна. При малых, начальных токах эмиссии, дающих малые падения напряжения на внутренних сопротивлениях пятен, смещения их спектров оказываются малыми и при суперпозиции образуют единый довольно узкий однопиковый спектр. С увеличением напряжения эмиссии и ростом эмиссионных токов пятен увеличиваются и падения напряжений на внутренних сопротивлениях пятен, -

смещения их спектров увеличиваются и единый суперпозиционный спектр начинает расширяться в область низких энергий демонстрируя динамику изменения представленную на рис. 3.

Другой деталью динамики изменения спектра на рис. 3 является поведение его высокоэнергетического пика: рост пика 1-3 на рис. 3а и его падение 4-9 на рис. 3а и 3б показывали, что после активации и роста эмиссии пятна с увеличением анодного напряжения наступает этап деактивации, истощения эмиссионной способности пятна несмотря на увеличение напряжения эмиссии. Именно этот процесс поочередной активации эмиссии пятен зондируемой области эмиссионной поверхности зерна и последующего падения их эмиссии при увеличении анодного напряжения и не позволил измерить вольт-амперные характеристики зондируемых областей активированного оксидного термокатада.

Таким образом, результаты, полученные методом полевой электронной спектроскопии, подтверждали классическую модель «пятнистого катода» для оксидного термокатада, указывали на эмиссию множества пятен, находящихся в состояниях различной степени активации и деактивации.

## **Заключение**

Методом временных диаграмм измерены вольт-амперные характеристики и характеристики газовыделения оксидного термокатада в диапазоне температур  $678\div 885$  °С и токов эмиссии от 0,08 до 1,3 мА. Установлена прямо пропорциональная зависимость парциальных давлений выделяющихся газов СО и СО<sub>2</sub> от тока эмиссии катода. Выделение окиси и двуокиси углерода из эмиссионного слоя катода свидетельствовало о наличии карбонатов в эмиссионном слое после активации, продолжении их разложения и изменении структуры и внутреннего сопротивления зерен эмиссионного слоя во время работы оксидного катода.

Измерены энергетические спектры эмитированных электронов оксидного термокатада при температуре  $\sim 600$  °С, соответствующие модели пятнистого

катода, когда в пределах области зондирования эмиссионной поверхности располагаются несколько эмиссионных пятен, отличающихся анодными напряжениями активации и результирующий спектр оказывается суперпозицией спектров этих пятен. Динамика изменения спектра при увеличении напряжения эмиссии показала, что после активации и роста эмиссии пятен наступает этап падения их эмиссии.

### Литература

1. Lobanov S.V., Sheshin E.P. Carbonate-based field emission cathode. *Materials today: Proceedings*. 2018. Т.5. №12. С.26140-26145. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.044>
2. 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>

#### Для цитирования:

Лобанов В.М., Шешин Е.П., Чадаев Н.Н., Лобанов С.В. Особенности эмиссии и полевая электронная спектроскопия оксидного термокатода. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2023. №4. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2023.4.6>