

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИОННЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИРИДИЕВОГО КАТОДА, ПОКРЫТОГО ОКИСЬЮ ИТТРИЯ

© 2019 г. Е. В. Рутков<sup>а</sup>, Н. Р. Галль<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
194021, Россия, С.-Петербург, ул. Политехническая, 26

\*e-mail: gall@ms.ioffe.ru

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 21.11.2018 г.

Принята к публикации 28.12.2018 г.

Разработана лабораторная технология изготовления иридиево-иттриевых катодов, как целиком покрытых окисью иттрия, так и с локальным нанесением окиси иттрия на часть катода. Предложена методика определения коэффициента серости окиси иттрия на поверхности иридия и определена его величина, составившая 0.6 при длине волны 665 нм. Определена работа выхода таких пленочных катодов, которая составила  $e\phi = 3.4$  эВ. Установлен температурный интервал работы катода в условиях среднего вакуума и показано, что эта работа эффективна только при  $T \geq 1600$  К. Предложена физическая модель для описания этого процесса. Показана высокая термостабильность катодов на основе окиси иттрия, способных выдерживать многочасовой прогрев при  $T = 2500$  К без деградации.

DOI: 10.1134/S0032816219040141

### ВВЕДЕНИЕ

Иридиевые катоды, покрытые слоем окиси иттрия (иридиево-иттриевые катоды – и.и.к.), известны с 70-х годов прошлого века, когда они пришли на замену ториево-иридиевым катодам и с тех пор завоевали широкую популярность [1–5]. Они используются в электронных пушках, в масс-спектрометрии, в высоковакуумных ионизационных манометрах. Главное достоинство и.и.к. заключается в том, что правильно изготовленный катод остается стабильным в течение многих лет непрерывной эксплуатации. Иридий, один из самых устойчивых к окислению металлов, не перегорает даже при кратковременном прорыве атмосферы и способен работать в широком диапазоне давлений. В СССР была разработана технология и проводился выпуск таких катодов на одном из предприятий радиоэлектронной промышленности. Однако после распада СССР производство было прекращено.

В исследованиях, выполненных в 70-е годы, показано, что работа выхода таких катодов существенно ниже, чем чистого иридия, однако в литературе имеются существенные разногласия относительно ее реальной величины [1–3]. В литературе отсутствуют достоверные данные о коэффициентах серости окиси иттрия ( $Y_2O_3$ ), что необходимо для корректного выбора режимов работы катода.

В связи с этим нами была поставлена задача – воссоздать технологию изготовления таких катодов в лабораторных условиях и изучить их эмиссионные свойства и термостабильность.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Ранее в нашей лаборатории детально исследовались адсорбционные свойства редкоземельных металлов (Sm, Yb) на поверхности иридия [6, 7]. Мы использовали физические представления, развитые в этих работах, для разработки лабораторной технологии создания и.и.к.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Опыты проводились в сверхвысоковакуумной камере призменного электронного спектрометра, в которой имелась возможность измерять термоэлектронную эмиссию катода [8]. Катодами служили два иридиевых образца, установленных на танталовые держатели. Первый – стандартный коммерческий нитевидный катод  $\varnothing 100$  мкм, покрытый окисью иттрия до диаметра 150 мкм. Второй катод – иридиевая лента размером  $40 \times 1 \times 0.02$  мм, на которую наносили покрытие из окиси иттрия. Лента из иридия очищалась прогревом в высоком вакууме при  $p \sim 10^{-8}$  Торр за счет прямого накала пе-

ременным током. При этом с поверхности уходили все примеси, с нее регистрировались только ожепики иридия [9]. Лента текстурировалась одновременно с очисткой: текстура проката сменялась текстурой рекристаллизации и на поверхность выходила грань (111), которая имела работу выхода  $e\phi = 5.75$  эВ [3]. Яркостную температуру катодов определяли оптическим пирометром с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ , вся центральная часть катодов была однородна по температуре. Отбор термоэлектронов осуществлялся с центральной части катодов размером 5 мм. Геометрия коллекторного узла позволяла осуществлять практически полный сбор термоэлектронов.

### СОЗДАНИЕ НА КАТОДЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ОКИСИ ИТТРИЯ

Для создания покрытия из окиси иттрия на поверхность иридия механически наносился тринитрат иттрия  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ . Для его получения чистый иттрий растворяли в 5%-ной азотной кислоте, а полученный прозрачный раствор выпаривали до состояния густой пасты. Она наносилась на поверхность ленточного катода, нагретого на воздухе до температуры  $\sim 900$  К. При этом нитрат иттрия распадается, азот и кислород уходят, а на поверхности остается чистая трехокись иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Такой способ позволял как покрывать всю поверхность однородным слоем, так и создавать на ней небольшие “пятна” из окиси иттрия площадью 1–10 мм<sup>2</sup>. Ориентировочная толщина слоя составляла 20–40 мкм, он был зрительно однороден. Во всем интервале изменения пирометрических температур лента, покрытая окисью иттрия, была однородна по температуре с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ ; это же относилось и к коммерческому проволочному эмиттеру.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе данные о работе выхода и.и.к. сильно разнятся, разброс существует в интервале от  $e\phi = 2.2$  эВ до 4 эВ (см. [1–4]). Это затрудняет проектирование установок с использованием таких катодов, так как столь значительные различия в  $e\phi$  ведут, в свою очередь, к огромным различиям в эмиссионной способности эмиттера и в величине термической нагрузки на катодный узел. В связи с противоречивостью литературных данных мы провели прямые измерения работы выхода и.и.к. Самым логичным было использование метода прямой Ричардсона [10], однако этот метод требует знания абсолютной температуры образца и очень чувствителен к неточности ее измерения. У нас же была возможность проводить лишь пирометрические измерения, которые давали только величину яркостной температуры.

Для ее пересчета в истинную необходимо знание коэффициента серости трехокиси иттрия.

Справочные данные относительно этой величины также имеют значительный разброс [11, 12]; кроме того, тонкая пленка этого диэлектрика на поверхности металла может отличаться от объемного материала по способности к термоэлектронной эмиссии за счет электрических полей, порожденных контактной разностью потенциалов и их проникновения глубоко в объем диэлектрика [13].

В связи с этим мы провели отдельные измерения коэффициента серости трехокиси иттрия на поверхности иридия.

### *Определение коэффициента серости пленки из окиси иттрия*

Покрытие иридиевой ленты слоем окиси иттрия с обеих сторон не приводит к какому-либо изменению ее электрического сопротивления, но приводит к существенному уменьшению истинной температуры катода на  $\sim 250$  К при неизменной подводимой мощности к ленте по сравнению с чистым иридием. Аналогичные результаты мы наблюдали ранее при образовании пленки графита на родии: пленка толщиной всего  $\sim 30$  нм уменьшает истинную температуру ленточного образца на 400 К за счет резкого увеличения коэффициента серости почти в 3 раза [14]. Это связано с тем, что центральная часть накаливаемой ленты сбрасывает мощность практически исключительно за счет излучения.

Для проведения измерений на чистой иридиевой ленте создавали пятно из окиси иттрия площадью  $\sim 10$  мм<sup>2</sup> и толщиной  $\sim 30$ –40 мкм (см. вставку на рис. 1), ленту нагревали пропусканием тока. Яркостная температура пятна  $T_{я2}$  была существенно выше яркостной температуры “чистой” части иридиевой ленты  $T_{я1}$  (рис. 1) во всем интервале пирометрирования.

Воспользуемся известным выражением, связывающим истинную  $T_{и}$  и яркостную  $T_{я}$  температуру [15]:

$$\frac{1}{T_{я1}} - \frac{1}{T_{и}} = \frac{\lambda}{c} \ln \frac{1}{\epsilon_1}, \quad \frac{1}{T_{я2}} - \frac{1}{T_{и}} = \frac{\lambda}{c} \ln \frac{1}{\epsilon_2}, \quad (1)$$

где  $\lambda = 6.65 \cdot 10^{-7}$  м – длина волны, на которой проводилось измерение яркостной температуры;  $c = 1.438 \cdot 10^{-2}$  м · К – постоянная Вина;  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  – коэффициенты серости чистого иридия и пленки окиси иттрия на иридии соответственно.

Логично предположить, что истинные температуры “пятна” и чистой части ленты одинаковы: хотя часть ленты под пятном охлаждается сильнее за счет сброса большей мощности, температура выравнивается за счет высокой теплопроводности металла. В пользу этого предположения гово-

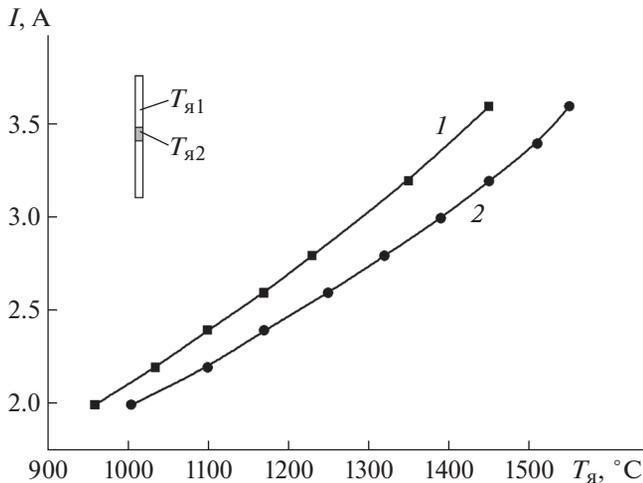


Рис. 1. Зависимость яркостной температуры иридиевой ленты (1) и пятна на ней из окиси иттрия (2) от тока накала  $I$ . На врезке приведена упрощенная иллюстрация.

рит то, что яркостная температура пятна была одинакова по всей его поверхности: в противном случае мы наблюдали бы температурные градиенты вдоль пятна.

С учетом сделанного предположения, из (1) было найдено отношение  $\epsilon_2/\epsilon_1 = 2$ . Так как  $\epsilon_1 = 0.3$  [11], то  $\epsilon_2 = 0.6$  для окиси иттрия. Знание  $\epsilon_2$  позволяет найти истинную температуру катодов, покрытых окисью иттрия по пирометрическим данным.

#### Определение работы выхода иридий-иттриевых катодов

В этих опытах на ленте из иридия создавали слой окиси иттрия по всей длине с двух сторон. Работу выхода определяли из графика Ричардсона в соответствии с формулой [10]

$$J = (1 - R)A_0sT^2 \exp(-e\phi/kT), \quad (2)$$

где  $J$  – измеренный термоэмиссионный ток,  $R$  – коэффициент отражения электронов от поверхности,  $A_0 = 120 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2} \text{ K}^{-2}$  – универсальная постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $s$  – площадь эмитирующей поверхности. Из наклона графика  $\ln(J/T^2) = f(1/kT)$  получили ричардсоновскую работу выхода поверхности. Для обоих катодов получили величину  $e\phi = 3.4$  эВ. Точность ее определения составила  $\pm 0.05$  эВ. Величина измеренной постоянной Ричардсона была близка к  $120 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2} \text{ K}^{-2}$ , что соответствует величине  $R \sim 0$ .

Для проверки полученного результата можно воспользоваться методом “полного тока”, также вытекающего из уравнения (2). Подставляя в него величину эмитирующей площади  $s = 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$  и измеренную выше величину постоянной  $A_0$  мы

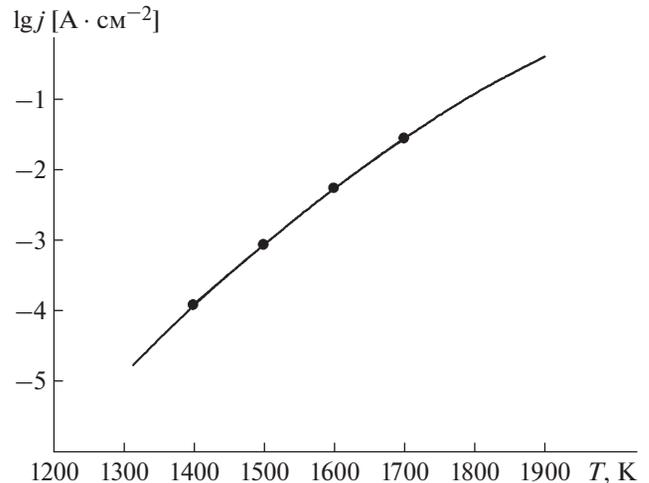


Рис. 2. Зависимость логарифма плотности тока  $\lg j$  от температуры ленточного образца: линия – расчет, точки – эксперимент.

также получаем величину  $e\phi = 3.4$  эВ, что говорит о внутренней согласованности проведенных измерений.

#### Плотность тока и выделяемой мощности на и.и.к.

Зная работу выхода катодов и их истинную температуру, из уравнения (2) можно найти зависимость плотности тока  $j$  от температуры катода (рис. 2). Видно, что в интервале обычных рабочих температур катода 1600–1800 К плотности токов достигают значительной величины  $0.01$ – $0.1 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ , что находится в хорошем согласии с литературными данными [1, 2]. На рис. 2 точками отмечены экспериментальные данные плотности тока  $j$  для ленточного иридиевого образца, полученного при измерении термоэлектронной эмиссии с учетом известной площади эмитирующей поверхности, и видно очень хорошее согласие с расчетной кривой.

На рис. 3 представлена зависимость потребляемой мощности  $P = IU$  катодов в зависимости от четвертой степени температуры  $(T_k)^4$ . Видно, что в пирометрической области температур справедлив закон Стефана–Больцмана  $P \sim (T_k)^4$ , т.е. подводимая энергия расходуется в основном в виде излучения.

#### Работа катодов в условиях среднего вакуума ( $\sim 10^{-7}$ Торр)

В условиях сверхвысокого вакуума ( $p \leq 10^{-8}$  Торр) как коммерческий, так и изготовленный нами и.и.к. демонстрируют очень хорошую воспроизводимость параметров, так что причина рассогласования результатов, приведенных в литературе, остается непонятной. Однако практически важной явля-

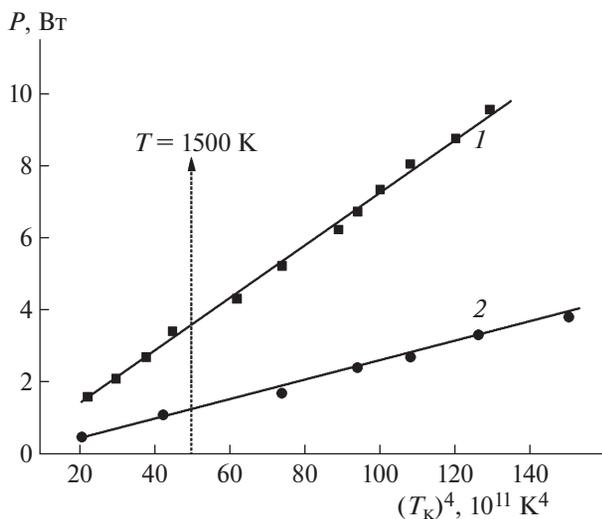


Рис. 3. Зависимость потребляемой мощности ленточного катода (1) и нитевидного катода (2) от температуры образцов в четвертой степени:  $P = IU = f(T_k)^4$ .

ется работа в условиях среднего и даже низкого вакуума ( $p \sim 10^{-7}$ – $10^{-4}$  Торр и хуже). Именно способность работать в области низкого вакуума делает иридиево-иттриевые катоды столь привлекательными.

На рис. 4 представлена зависимость термоэлектронной эмиссии от температуры нитевидного и.и.к., когда вакуумные условия ухудшались до  $p \sim 2 \cdot 10^{-7}$  Торр, например, при частичном перекрытии вентиля откачного насоса; состав остаточных газов при этом, видимо, соответствовал воздуху. Видно, что при  $T \leq 1500$  К термоэлектронная эмиссия резко падает более чем на пять порядков. Такой же эффект наблюдается, если в камеру напускать чистый кислород.

После выкачивания напущенного кислорода эмиссия катода при  $T < 1500$  К не восстанавливается; для ее восстановления необходимо повысить температуру до 1600–1700 К, при этом ток эмиссии скачком растет на несколько порядков. Такое падение эмиссии не наблюдается, если температура катода все время поддерживается на уровне 1600 К и выше.

Видимо, высокими эмиссионными свойствами обладает не идеальная стехиометрическая трехокись иттрия, а ее кислородно-дефицитная фаза, образующаяся при высокотемпературном прогреве в вакууме. При снижении температуры в присутствии кислорода он адсорбируется на поверхности и повышает работу выхода, резко снижая эмиссионные свойства. Нагрев выше 1600 К приводит к его термической десорбции и восстановлению эмиссионной способности катода. Из сказанного выше следует, что в условиях среднего или низкого вакуума рекомендуемая темпе-

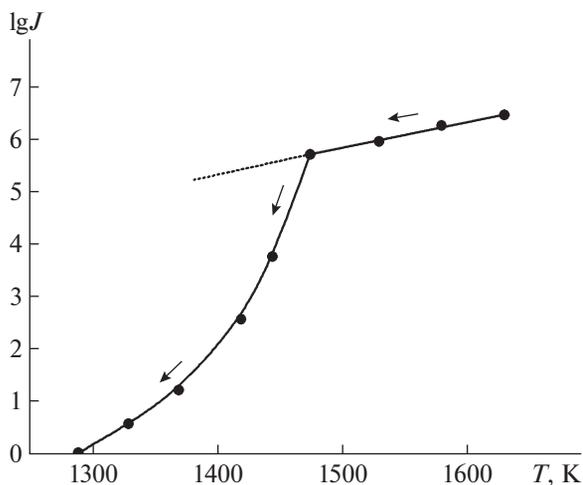


Рис. 4. Зависимость логарифма термоэлектронного тока  $\lg J$  от температуры нитевидного катода с оксидом иттрия в условиях среднего вакуума ( $p \sim 2 \cdot 10^{-7}$  Торр).

ратура катода должна быть не ниже 1600 К. Отметим, что в плохом вакууме кроме излучения появляется второй эффективный механизм охлаждения поверхности – унос тепла молекулами газа. В этой ситуации стабилизация подводимой мощности перестает быть эффективным инструментом поддержания температуры катода.

#### Термостабильность пленочного катода

Предложенная выше модель поставила вопрос о долговечности катода при его работе в высоковакуумном эмиссионном режиме. Если “избыточный” кислород десорбируется уже при 1600 К за времена порядка секунд, то и остальной кислород в принципе также может покинуть эмиттер.

Прогрев как коммерческого, так и созданного нами и.и.к. при 2000 К в течение многих часов не изменял эмитируемого тока, при повышении температуры до 2300 К коммерческий катод перегорел. Это соответствует хорошо известному техническому пределу термической стабильности иридиевых лент и проволоки.

Нами была выбрана особенно однородная по ширине лента и на ее поверхность нанесено пятно окиси иттрия. Ленту удалось нагреть без перегорания до  $T = 2500$  К и выдерживать при данной температуре в течение многих часов. Этот прогрев не изменял величины снимаемого тока и не приводил к изменению ни геометрии нанесенного “пятна”, ни его яркостной температуры. Эти результаты показывают высокую термостабильность окисно-иттриевых катодов.

Интересно, что в более ранних опытах оксид самария десорбировался в поверхности иридия при  $T = 2000$ – $2100$  К [6, 7]. Различия в десорбции

онных свойствах иттрия и редкоземельных металлов неожиданны и требуют дальнейшего изучения. Они особенно неожиданны, поскольку в литературе широко описаны свойства катодов из окиси тория, нанесенной на иридий. Они также очень термически стабильны и близки по свойствам к катодам с окисью иттрия.

Интересно отметить, что при  $T = 2500$  К расчетная плотность тока велика и составляет  $j = 100 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . При использованной нами площади пятна эмиссии этот ток составил бы  $\sim 10$  А. В эксперименте мы регистрировали ток, не превышающий 100 мА; при больших токах эмиссии он становится сопоставим с током накала ленты и требует сложной системы питания для поддержания температуры катода неизменной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cronin J.L.* // IEE Proc. 1981. V. 128. № 1. P. 19.
2. *Baptist R., Bieth C., Py C.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14. № 3. P. 2119.
3. *Fomenko V.S.* Handbook of Thermionic Properties. N.Y.: Plenum Press Data Division, 1966.
4. *Gear P.E.* // Vacuum. 1975. V. 26. № 1. P. 3.
5. *Kohl Walter H.* Handbook of Materials and Techniques for vacuum devices. N.Y.: Reinhold Publishing, 1967.
6. *Афанасьева Е.Ю.* // Письма ЖТФ. 2014. Т. 40. № 12. С. 52.
7. *Афанасьева Е.Ю.* // ФТТ. 2014. Т. 56. № 8. С. 1588.
8. *Rut'kov E.V., Gall N.R.* // Surf. Sci. 2016. V. 645. P. 63.
9. *Рутьков Е.В., Кобрин М.С., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Тонтегоде А.Я.* // Поверхность. 1984. № 9. С. 21.
10. *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.
11. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин: Справочник. М.: Атомиздат, 1976. С. 643.
12. *Honnerov P., Martan J., Vesel Z., Honner M.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1386.
13. *Морисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
14. *Галль Н.Р., Рутьков Е.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. Вып. 10. С. 708.
15. *Гордов А.Н.* Основы пирометрирования. М.: Металлургия, 1971.