

Влияние режимов осаждения покрытий на микроструктуру и эмиссионные свойства молекулярно-напыленных оксидных катодов

Г. А. Жабин, Д. Ю. Архипов, М. П. Темирязева

Представлены результаты исследования влияния технологических режимов ионно-плазменного напыления на микроструктуру и эмиссионные свойства молекулярно-напыленных оксидных катодов (МНОК) малошумящих СВЧ-приборов. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной приставкой и атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследована морфология поверхности, внутренняя структура, а также элементный анализ эмиссионных покрытий (М-покрытий). Показана зависимость эмиссионных свойств МНОК от условий осаждения покрытий. Плотность М-покрытия и размер зерен возрастают с уменьшением давления рабочего газа, а шероховатость уменьшается.

Ключевые слова: циклотронные защитные устройства, молекулярно-напыленный оксидный катод, ионно-плазменное напыление, плотность тока эмиссии, недокальная характеристика.

Ссылка: Жабин Г. А., Архипов Д. Ю., Темирязева М. П. // Прикладная физика. 2019. № 5. С. 54.

Reference: G. A. Zhabin, D. Yu. Arkhipov, and M. P. Temiryazeva, Prikl. Fiz., No. 5, 54 (2019).

Введение

В настоящее время достигнуты определенные успехи в создании вакуумных СВЧ-приборов, работающих на циклотронном резонансе. Наибольшее развитие получили циклотронные защитные устройства (ЦЗУ), предназначенные для защиты от СВЧ-перегрузок входных каскадов приемников РЛС. В качестве термоэмиттера ЦЗУ приме-

няется молекулярно-напыленный оксидный катод (МНОК) с толщиной М-покрытия 0,8–1 мкм, изготавливаемый с применением ионно-плазменного напыления [1, 2]. По сравнению с оксидным катодом (ОК), МНОК обладает более низкой рабочей температурой (около 600 °С), малой эмиссионной поверхностью ($1,4 \times 10^{-4} \text{ см}^2$) и повышенной плотностью тока (до 10 А/см² при сроке службы более 1000 часов в непрерывном режиме) [3].

Влияние изменения параметров ионно-плазменного осаждения М-покрытий на химический состав и эмиссионные свойства МНОК в литературе освещено недостаточно [3, 4]. Для дальнейшего улучшения эмиссионных и эксплуатационных характеристик ЦЗУ, увеличения срока службы МНОК необходимо оптимизировать параметры напыления (давление рабочего газа, состав, температуру) и изучить их влияние на структуру М-покрытий и эмиссионные свойства катодов.

Целью данной работы являлось исследование влияния давления и состава рабочего газа на микроструктуру и эмиссионные свойства МНОК, применяемых в ЦЗУ.

Жабин Геннадий Анатольевич¹, начальник сектора, аспирант.

Архипов Денис Юрьевич¹, инженер.

Темирязева Марина Павловна², в.н.с., к.ф.-м.н.

¹ АО «НПП «ИСТОК» им. Шокина».

Россия, 141190, г. Фрязино, Московская обл., ул. Вокзальная, 2 А.

E-mail: zhabingennady@yandex.ru

² Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН.

Россия, 141190, г. Фрязино, Московская обл., пл. Введенского 1.

E-mail: mtemiryazeva@gmail.com

Статья поступила в редакцию 12 июля 2019 г.

© Жабин Г. А., Архипов Д. Ю., Темирязева М. П., 2019

Объекты исследований и методика эксперимента

Напыление М-покрытий проводилось одновременно на керны катодов. Использовались образцы кремния КЭФ-18 и фольги толщиной 50 мкм из сплава ВР-27 ВП размером 0,5×0,5 мм, предварительно химически обработанные от органических загрязнений. Распыляемая мишень стандартного состава (BaSrCa)CO₃ с соотношением атомов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ): 47 % Ba, 43 % Sr, 10 % Ca. Толщина М-покрытия составила 0,8–1 мкм при трех различных давлениях газа (смесь Ar + CO₂ или Xe + CO₂). Напыление М-покрытия на катоды проводилось в магнитном поле при постоянном токе на мишени с «заземленной» подложкой.

Расстояние между распыляемой мишенью и образцами составляло 20 мм. Температура мишени поднималась при напылении до 750–760 °С. Температура медной подложки во время осаждения составляла 175–220 °С. Измерение вакуума при осаждении покрытий производилось с помощью вакуумметра ВМБ-14. Осаждение М-покрытия на катоды и образцы проводилось при различных давлениях и составах рабочего газа.

Режим № 1. Рабочее давление смеси газов Xe + CO₂ – 0,11–0,13 Па, партия катодов и образцов № 1. При режиме № 2 рабочее давление смеси газов Ar + CO₂ составляло 0,1 Па, партия катодов и образцов № 2. При режиме № 3 рабочее давление смеси газов Xe + CO₂ – 0,075–0,08 Па, партия катодов и образцов № 3.

Элементный анализ М-покрытий определялся методом рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА), используя энергодисперсионный микроанализатор INCA Penta FET x 3 фирмы Oxford Instruments (Великобритания) в качестве приставки к сканирующему электронному микроскопу (СЭМ). Были исследованы области поверхности размерами до 100×100 мкм. Морфологию поверхности исследовали с помощью СЭМ высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM 7500, производство JEOL (Япония), а также с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) фирмы АИСТ-НТ (Россия).

Эмиссионные свойства МНОК исследовали на макетах СВЧ-приборов на стенде термотренировки по стандартной методике в не-

прерывном режиме [2, 3]. Расстояние между катодом и анодом составляло около 100 мкм. Уровень остаточных газов в макете составлял не более 10⁻⁶ Па. По результатам 50 часов испытаний МНОК построены эмиссионные характеристики.

Результаты эксперимента

На рис. 1 и 2 показаны результаты исследования микроструктуры поверхности М-покрытий методами СЭМ и АСМ.

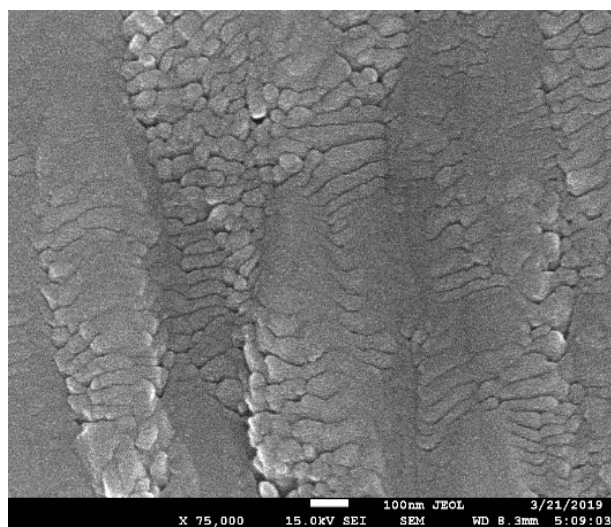


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности М-покрытия на подложке пластины ВР-27 ВП. Рабочее давление смеси газов Xe + CO₂ – 0,11–0,13 Па. Увеличение 75000.

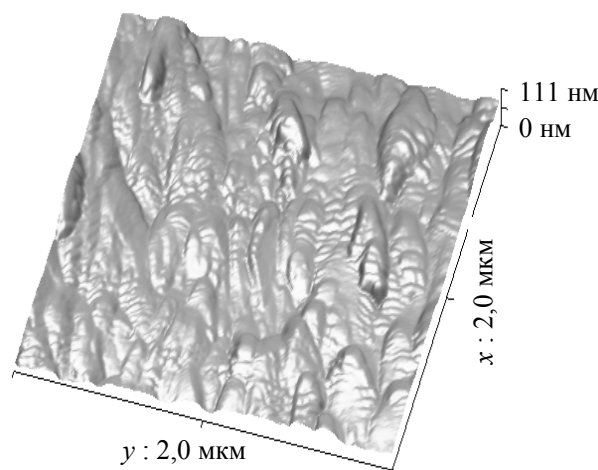


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности М-покрытия на Si. Рабочее давление смеси газов Xe + CO₂ – 0,075–0,08 Па.

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что микроструктура М-

покрытий на поверхности и в поперечном срезе изменяются с изменением давления рабочего газа.

Методом рентгеноспектрального анализа (РСМА) показано, что элементный состав пленок не одинаков. Соотношение масс. % Ba:Sr:Ca составило для образца напыленного при режиме № 1 (рис. 1) – 40:23:2; для образца полученного при режиме № 2 – 35:9,6:1,9; для образца осажденного при режиме № 3 (рис. 2) – 29:15:1,8. Более подробные данные приведены в табл. 1–3.

При большом увеличении (75000) выявляется морфология М-покрытий. На микроуровне покрытие образца № 1 (рис. 1) является более рыхлым, чем образца № 2. Поперечный срез М-покрытия образца № 1 имеет «столбчатую» структуру. Поперечный срез М-покрытия образца № 2 имеет переходную «квазистолбчатую» структуру (см. [5]). Наиболее плотным является покрытие образца № 3. На рис. 2 показано АСМ-изображение поверхности образца № 3.

С помощью программы Gwyddion [6], предназначенной для анализа АСМ-изображений, были получены данные о размере зерен (Q) и среднеквадратичной шероховатости (S_q) М-покрытий, осажденных при различных давлениях рабочего газа, которые представлены в табл. 4 и табл. 5. По табличным данным были построены графики зависимостей шероховатости и размера зерен от давления для смеси газа с Хе и Аг (см. рис. 3).

Таблица 1

Элементный состав М-покрытия при давлении смеси газов Хе + СО₂ – 0,11–0,13 Па

Элемент	Весовой %	Атомный %
С	10,55	31,40
О	20,41	45,62
Ca	2,26	2,02
Fe	0,34	0,22
Cu	0,43	0,24
Sr	23,43	9,57
Ba	40,21	10,47
Re	2,36	0,45

Таблица 2

Элементный состав М-покрытия при давлении смеси газов Ar + СО₂ – 0,1 Па

Элемент	Весовой %	Атомный %
С	18,55	37,47
О	34,59	52,44
Ca	1,95	1,18
Sr	9,60	2,66
Ba	35,31	6,24

Таблица 3

Элементный состав М-покрытия при давлении смеси газов Хе + СО₂ – 0,075–0,08 Па

Элемент	Весовой %	Атомный %
С	21,55	42,49
О	31,91	47,24
Ca	1,75	1,04
Sr	15,41	4,16
Ba	29,38	5,07

Таблица 4

Зависимость шероховатости и размера зерна М-покрытия от давления при напылении в смеси Хе + СО₂

Давление, Па	Среднеквадратичная шероховатость, нм	Средний размер зерна, нм	Температура подложки, °С
0,065–0,075	60,79	85,47	170
0,11–0,13	78,45	82,98	175
0,13	93,25	80,92	188

Таблица 5

Зависимость шероховатости и размера зерна М-покрытия от давления при напылении в смеси Ar + СО₂

Давление, Па	Среднеквадратичная шероховатость, нм	Средний размер зерна, нм	Температура подложки, °С
0,087–0,10	12,67	78,04	220
0,11	23	61,1	185
0,13	30,8	58	180

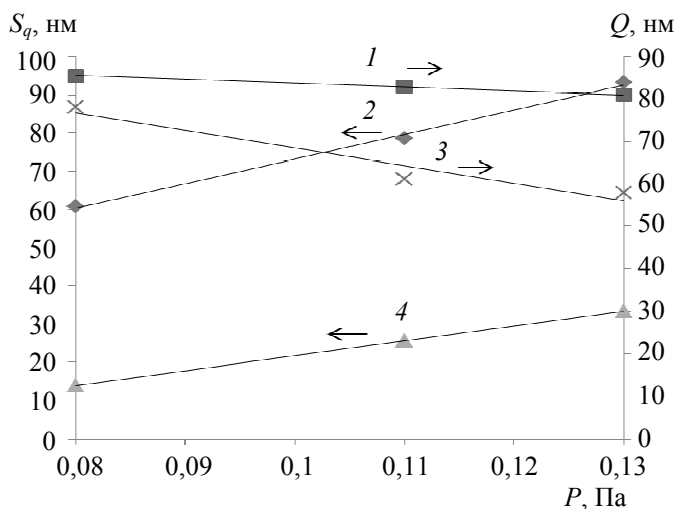


Рис. 3. График зависимостей шероховатости (кривая 2, 4) и размера зерен (кривая 1, 3) от давления рабочего газа (кривые 1, 2 – Xe + CO₂, кривые 3, 4 – Ar + CO₂).

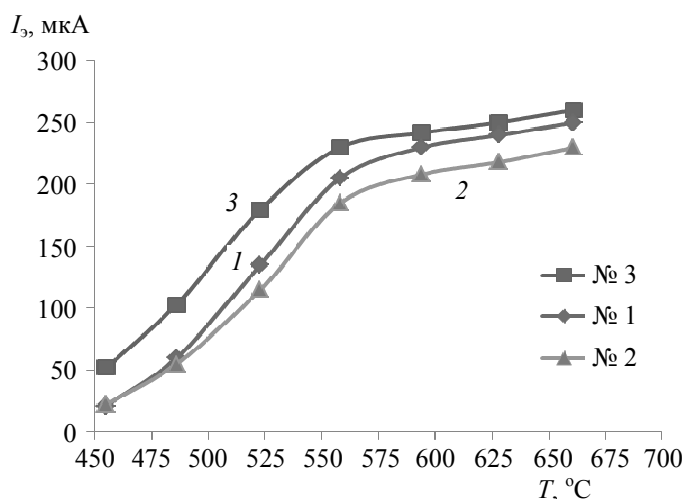


Рис. 4. Эмиссионные характеристики МНОК с М-покрытием, осажденным при разных давлениях рабочего газа, Па: № 1 (Xe + CO₂ – 0,11–0,13), № 2 (Ar + CO₂ – 0,1), № 3 (Xe + CO₂ – 0,075–0,08).

При исследовании поверхности образцов методами СЭМ и АСМ выявлено, что с понижением давления рабочего газа на поверхности М-покрытия «рябь» и шероховатость уменьшаются. Это связано с тем, что длина свободного пробега и энергия осаждаемых на подложку частиц возрастают. Увеличение энергии частиц приводит к увеличению размера зерен и плотности М-покрытия. Влияние давления на структуру М-покрытия связано с изменениями условий движения атомов в пространстве между распыляемой мишенью и подложкой, и механизма зародышеобразования на поверхности покрытия [5].

В условиях низкой скорости осаждения (давление 0,11–0,13 Па) возрастает интенсивность химического и физического взаимодействия конденсирующихся атомов мишени с атомами рабочего газа, что снижает миграционную подвижность атомов и создает условия для увеличения размеров зерен в направлении

по нормали к поверхности покрытия и образования пор. Поэтому М-покрытия в этом случае имеют столбчатую микроструктуру в поперечном срезе. Размер зерен на поверхности пленки составляет 50–58 нм для смеси газа с Ag и более 80 нм для смеси газа с Хе. Среднеквадратичная шероховатость покрытия составляет 78–93 нм для газа с Хе и более 30 нм для смеси с Ag. При мелкозернистой пленке ее удельное сопротивление возрастает [7].

При высокой скорости осаждения М-покрытий (давление газа 0,065–0,087 Па) столбчатой структуры в поперечном срезе не наблюдается. Снижение давления рабочего газа приводит к возрастанию энергии и миграционной подвижности адатомов на поверхности осаждения и увеличению латеральных размеров зерен до 78 нм при напылении в смеси с Ag, и до 85 нм в газе с Хе. Среднеквадратичная шероховатость покрытия составляет 60 нм для газа с Хе и 12 нм для смеси

с Ag. С увеличением скорости осаждения содержание атомов С в М-покрытии растёт (см. табл. 1–3). В работе [8] показано, что карбонизация М-покрытий повышает эмиссионную активность МНОК.

Из анализа М-покрытий с помощью СЭМ и АСМ установлено, что при напылении в атмосфере с Ag М-покрытие имеет более мелкое зерно по сравнению с напылением в атмосфере Хе (см. табл. 4 и 5). С ростом толщины плотность М-покрытия увеличивается до $4,5 \text{ г/см}^3$ [1].

На рис. 3 приводятся графики зависимости среднеквадратичной шероховатости (S_q) и размера зерен (Q) от давления, а на рис. 4 представлены эмиссионные характеристики МНОК с М-покрытием, осажденным при указанных давлениях рабочих газов. Из рис. 4 следует, что наилучшими эмиссионными характеристиками обладают катоды с М-покрытием, осажденным в атмосфере Хе + CO₂ при давлении 0,075–0,08 Па (режим № 3) с более плотным покрытием.

Заключение

Показано, что изменение давления и состава рабочего газа при осаждении М-покрытий влияет на эмиссионные свойства МНОК.

Получены зависимости шероховатости и размера зерен М-покрытия от давления и состава газа при ионно-плазменном напылении. Плотность М-покрытия и размер зерен возрастают с уменьшением давления рабочего газа, а шероховатость уменьшается. М-покрытие, полученное в смеси с Ag, имеет более мелкое зерно по сравнению с напылением в

атмосфере Хе. М-покрытие катодов, синтезированное при меньшем давлении газа, имеет оптимальный состав ЦЗМ, более высокое содержание атомов углерода и бóльший ток эмиссии.

Анализ полученных эмиссионных характеристик показал, что при толщине М-покрытия 0,8–1 мкм наилучшими эмиссионными свойствами (ток катода, работа выхода) обладают МНОК с более плотным покрытием, осажденные при давлении рабочего газа (Хе + CO₂) – 0,075–0,08 Па.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никонов Б. П. Оксидный катод. – М.: Энергия, 1979.
2. Жабин Г. А., Пашков А. Н., Пелинец О. В. / Труды 27-й Международной Крымской конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». КрыМиКо 2017 (Севастополь, 10–16 сентября 2017). С. 192–198.
3. Жабин Г. А., Магамеднебиев З. М., Пашков А. Н. // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2018. Вып. 3 (538). С. 50.
4. Yan Liu, Christopher M. Day, Scott A. Little, Feng Jin // J. Vac. Sci. Technol. 2006. Vol. A 24(6). P. 2187.
5. Dzhumaliev A. S., Nikulin Yu. V., Filimonov Yu. A. // Radiotekhnika i Elektronika. 2018. Vol. 63. No. 1. P. 90.
6. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) data analysis software [Электронный ресурс]. Руководство пользователя Gwyddion URL: <http://www.gwyddion.net/documentation/user-guide-ru>
7. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
8. Жабин Г. А., Злыгостов М. В. / Труды VIII Всероссийской конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ». – Санкт-Петербург, СПбГЭТУ, 03–06 июня 2019. С. 112–116.

PACS: 79.40. + z, 68.37.–d, 68.37.Ps

The effect of deposition regimes on the microstructure and emission properties of molecular sputter-deposited oxide

G. A. Zhabin¹, D. Yu. Arkhipov¹, and M. P. Temiryazeva²

¹ RPC «Istok», JSC
2a Vokzalnaya st., Fryazino, Moscow Region, 141190, Russia
E-mail: zhabingennady@yandex.ru

² Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS (Fryazino Branch)
1 Vvedenski sq., Fryazino, Moscow Region, 141190, Russia
E-mail: mtemiryazeva@gmail.com

Received July 12, 2019

The results of the study technological regimes effect of ion-plasma deposition on the microstructure and emission properties molecular sputter-deposited oxide cathodes of low-noise microwave devices are presented. Surface morphology and internal structure as well as elemental analysis of emission coatings (M-coatings) were studied by scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDX detector and by atomic force microscopy (AFM). The correlation of emission properties and the deposition conditions of cathodes are presented. It was shown that density of M-coating and the grain size increase, but the roughness decreases with decreasing gas pressure.

Keywords: cyclotron protective device, molecular sputter-deposited oxide cathode, molecular sputter-deposited oxide coating, M-coatings, ion-plasma deposition, emission current density, emission characteristics.

REFERENCES

1. B. P. Nikonov, *Oxide cathode* (Izd. Energia, Moscow, 1979) [in Russian].
2. G. A. Zhabin, A. N. Pashkov, and O.V. Pelipets, in *Proc. CriMiCo'2017*, (Sevastopol, Russia, September 10–16, 2017), vol. 2, pp. 192–198.
3. G. A. Zhabin, Z. M. Magamednebiev, and A. N. Pashkov, *Elektronnaya tekhnika. Ser. 1. Svch-tekhnika* **3** (538), 50 (2018).
4. Yan Liu, Christopher M. Day, Scott A. Little, Feng Jin, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 24** (6), 2187 (2006).
5. A. S. Dzhumaliev, Yu. V. Nikulin, and Yu. A. Filimonov, *Radiotekhnika i Elektronika* **63** (1), 90 (2018).
6. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) data analysis software. [2019]. URL: <http://www.gwyddion.net/documentation/user-guide-ru>
7. B. C. Danilin, *Application of low-temperature plasma for deposition of thin films* (Energoatomizdat, Moscow, 1989) [in Russian].
8. G. A. Zhabin and M. V. Zlygostov, in *Proc. Elektronika i mikroelektronika SVCh*, (Saint Petersburg, Russia, June 10–16, 2019), pp. 112–116.