

УДК 621.385.73 (088.8)  
EDN: XYYSIZ

PACS: 79.40.+z, 68.37.-d, 68.37.Ps



## Влияние способа изготовления мишени $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$ и рабочего газа на эмиссионные свойства молекулярно-напыленных микрокатодов

Г. А. Жабин, А. В. Коннов

*Исследовано влияние способа изготовления карбонатной мишени  $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$  и ее состава на эмиссионные свойства молекулярно-напыленных оксидных микрокатодов (МНОК), применяемых в циклотронных защитных устройствах (ЦЗУ). Показано, что микрокатоды с эмиссионным покрытием, осажденным в процессе распыления мишени, изготовленной по плазменной технологии, обладают повышенной эмиссионной активностью по сравнению с использованием мишени, полученной методом пульверизации. Приводятся недокальные характеристики МНОК, напыленных в газовых смесях с аргоном и ксеноном и их долговечность.*

**Ключевые слова:** молекулярно-напыленный оксидный микрокатод, карбонатная мишень, метод пульверизации, плазменная технология, ионно-плазменное напыление, эмиссионное покрытие, недокальные характеристики, долговечность.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-2-77-83

### Введение

В настоящее время продолжают совершенствоваться термоэлектронные миниатюрные источники электронов для вакуумной СВЧ электроники.

В современных циклотронных защитных устройствах (ЦЗУ) применяются молекулярно-напыленные термоэмиссионные оксидные микрокатоды (МНОК), являющиеся одними из наиболее эффективных термокатодов [1, 2]. Несмотря на малую толщину эмиссионного

покрытия (ЭП), около 1 мкм, долговечность работы МНОК в ЦЗУ может составлять до 10 тысяч часов при плотности тока 2–3 А/см<sup>2</sup>. Используемые в настоящей работе МНОК имели размеры эмиссионной площади 0,02×0,75 мм. Подогреватель и керн МНОК изготовлены из проволоки диаметром 50 мкм сплава ВР-27 и ВР-20 соответственно, с тонкой пленкой иридия, по технологии подробно изложенной в работах [3, 4].

Метод ионно-плазменного напыления в вакууме позволяет сохранить схожесть химического состава осажденной пленки и распыляемой мишени, при этом обеспечивается высокая скорость нанесения покрытия и хорошая воспроизводимость образцов по толщине и составу [2–4]. В процессе напыления МНОК ионно-плазменным методом в смеси газов аргона/ксенона и CO<sub>2</sub> с карбонатной мишени состава  $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$  происходит осаждение ЭП на керны микрокатодов. Помимо электрофизических параметров напыления большое значение имеет качество применяемой мишени, которая должна удовлетворять определен-

---

Жабин Геннадий Анатольевич<sup>1</sup>, нач. сектора, к.т.н.

E-mail: gazhabin@istokmv.ru

Коннов Александр Викторович<sup>2</sup>, нач. отдела, к.ф.-м.н.

<sup>1</sup> АО «НПП «ИСТОК» им. Шокина».

Россия, 141190, г. Фрязино, Московская обл.,

ул. Вокзальная, 2А.

<sup>2</sup> АО «НПП «Торий».

Россия, 117342, Москва, ул. Обручева, 52.

Статья поступила в редакцию 27.12.2022

После доработки 26.01.2023

Принята к публикации 1.03.2023

---

© Жабин Г. А., Коннов А. В., 2023

ным требованиям по толщине, твердости, размеру зерен, шероховатости поверхности и химической чистоте покрытия. Невыполнение этих требований влечет пробои мишени в процессе ее распыления и ухудшение термоэмиссионных свойств МНОК.

Целью работы являлось исследование влияния способа изготовления и состава мишени тройного карбоната щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) на эмиссионные свойства напыляемых МНОК в смеси газов ( $\text{Ar} + \text{CO}_2$ ) или ( $\text{Xe} + \text{CO}_2$ ).

### Объекты исследований и методика эксперимента

В настоящее время стандартным способом изготовления мишени для последующего ионно-плазменного напыления МНОК является метод пульверизации [2, 3]. Сначала изготавливается суспензия на основе тройного карбоната КТА-1-6СП состава  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$  с соотношением активных элементов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) 47:45:8. В покрытии мишени карбонаты ЩЗМ содержат до 3 % связующего вещества – полибутилметакрилата. Это вещество-связка впоследствии удаляется из мишени в процессе термического разложения карбонатов в установке ионно-плазменного напыления с выделением углеродородов, которые могут отрицательно влиять на эмиссионные характеристики МНОК.

После обработки поверхности никелевого зерна мишени на нем создается, путем спекания порошка, никелевая губка для лучшей адгезии карбонатного слоя. Нанесение карбонатных покрытий на никелевый зерн мишени осуществляется с помощью полуавтомата-пульверизатора через пневматический распылитель. Для изготовления стандартных карбонатных мишеней необходимой плотности 2,2–2,4 г/см<sup>3</sup> требуется тщательно контролировать давление распыления карбонатного состава и расстояние от сопла распылителя до зерна мишени. Толщина карбонатного покрытия мишеней составляет 125–130 мкм.

С применением рентгенофлуоресцентного метода [4] на установке РЕАН, АО «НПП «Исток», исследован состав тройного карбоната мишени, изготовленной пульверизатором. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

*Состав оксидно-карбонатного покрытия мишени изготовленной методом пульверизации*

№	Элемент	Концентрация, %	Погрешность, %
1	Ca	3,03	3,43
2	Ba	53,41	3,08
3	Sr	43,56	0,8

Экспериментальные оксидно-карбонатные мишени с покрытием из порошка тройного карбоната  $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$  на никелевом и молибденовом зернах диаметром 42 мм были изготовлены с помощью полуавтоматической установки плазменного напыления АО «НПП «Торий» [5, 6]. В отличие от стандартной мишени тройного карбоната, технология изготовления мишени в установке плазменного напыления упрощается за счет исключения операций по приготовлению суспензии тройного карбоната. Порошок тройного карбоната с размером зерен 2–5 мкм вводился в плазменную струю аргона, частично разлагался до окислов (разложение карбонатов составляло 30–50 %) и закреплялся на никелевом и молибденовом зернах. Для лучшей адгезии покрытия зерна подвергались предварительной пескоструйной обработке. При прохождении плазменной струи через сопло плазматрона температура порошка составляла до 1000–1200 °С. Толщина нанесенного оксидно-карбонатного покрытия мишеней составила 115–120 мкм. За счет повышения плотности оксидно-карбонатного слоя мишени до 4,2–4,5 г/см<sup>3</sup> повышается теплопроводность и электропроводность слоя по сравнению с мишенью изготовленной пульверизатором. Согласно [6] после 100 мкс пребывания в плазменной струе порошка тройного карбоната поверхностный слой частиц мишеней обеднен атомами Ba и состоит преимущественно из  $(\text{CaSr})\text{O}$ , что позволяет сохранить устойчивость покрытия к гидратации.

Химический состав оксидной мишени с никелевым зерном, изготовленной плазменным напылением приведен в таблице 2.

Таблица 2

*Состав оксидно-карбонатного покрытия экспериментальной мишени изготовленной плазменным напылением*

№	Элемент	Концентрация, %	Погрешность, %
1	Ca	3,10	3,43
2	Ba	47,47	3,08
3	Sr	49,44	0,8

Эмиссионные свойства такого покрытия высокие, так как в ходе последующей термической обработки в вакууме за счет диффузии содержание Ва на поверхности мишени возрастает.

### Нанесение эмиссионного покрытия с мишени на микрокатоды

В установке ионно-плазменного напыления процесс термического разложения в вакууме карбонатов мишени изготовленной методом пульверизации длился около 80 минут. При термообработке катод-мишени в установке напыления на этапе ее активирования и в процессе распыления проходят процессы фазовых превращений в тройных карбонатах и изменения гранулометрического состава частиц порошка тройного карбоната [7].

В конце процесса разложения поверхность горячей мишени имеет состав (Ba,Sr,Ca)O. При достижении уровня вакуума в камере  $10^{-6}$  мм рт.ст., после напуска рабочего газа (смесь аргона или ксенона и  $CO_2$ ) до уровня  $9 \times 10^{-4}$  мм рт.ст., начинался процесс ионно-плазменного осаждения эмиссионного покрытия с мишени на микрокатоды. В процессе напыления на МНОК давление рабочего газа составляло 0,13 Па. Электрические параметры вакуумного напыления были стандартными: потенциал на мишени – 800 В, ток разряда 200 мА, подложка заземлена, магнитное поле на катодах составляло 6–7 мТ. Скорость распыления для смеси с аргоном составляла 4,0–4,5 нм/мин, с ксеноном – 6,0–8,0 нм/мин.

В процессе изготовления экспериментальной мишени из порошка с применением плазменной технологии карбонаты ЦЗМ уже частично разлагаются на окислы. Поэтому в установке вакуумного ионно-плазменного напыления, процесс полного разложения карбонатов ЦЗМ занял на 30–40 % меньше времени, чем с использованием мишени изготовленной методом пульверизации. За счет повышения плотности структуры экспериментальной мишени стало возможным при напылении микрокатодов получить с нее разрядный ток с меньшим накалом, снизив температуру на 50–80 °С, что уменьшает испарение активного вещества — Ва. Наличие  $CO_2$  в рабочем газе во время ионно-

плазменного напыления МНОК обеспечило получение ЭП в виде тонкой пленки карбонатов ЦЗМ, устойчивого к гидратации на воздухе. Плотность эмиссионного покрытия МНОК составила 3,5–4,0 г/см<sup>3</sup>, толщина – 750–800 нм. С применением атомно-силовой микроскопии установлено, что размер зерен ЭП микрокатада в аргоне составил менее 100 нм, в ксеноне 110–115 нм [8, 9]. Нанопоры в пленке ЭП МНОК обеспечивают диффузию атомов Ва к поверхности при термическом преобразовании карбонатов в окислы в вакууме ЦЗУ.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

С применением рентгенофлуоресцентного метода установлено, что состав напыленного в смеси газов Ar и  $CO_2$  на микрокатаде ЭП отличается в процентном соотношении от состава мишени тройного карбоната (табл. 3).

Таблица 3

*Состав эмиссионного покрытия МНОК, при распылении изготовленной пульверизацией мишени в (Ar + CO<sub>2</sub>)*

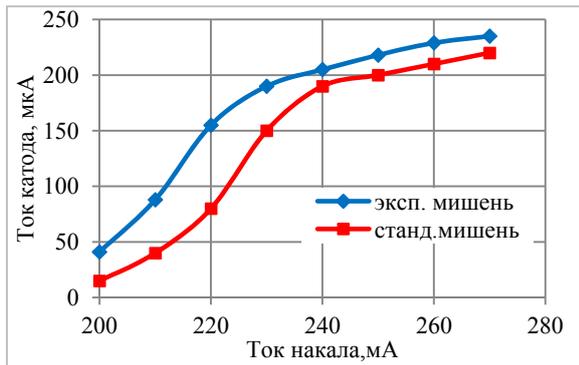
№	Элемент	Концентрация, %	Погрешность, %
1	Ca	5,83	3,48
2	Ba	79,48	3,29
3	Sr	14,69	1,45

### Эмиссионные характеристики МНОК

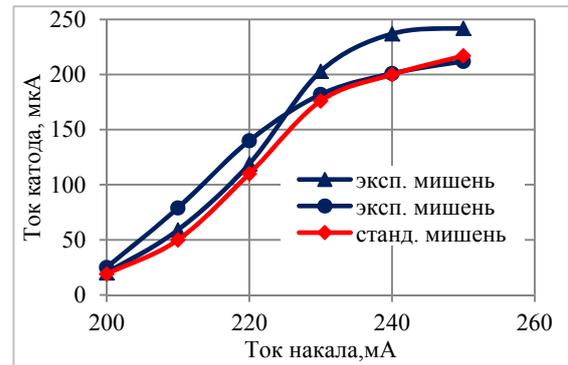
МНОК с осажденным ЭП в установке вакуумного ионно-плазменного напыления в газе (Ar +  $CO_2$ ) с экспериментальной мишени, изготовленной плазменным напылением, монтировался в катодно-подогревательный узел ЦЗУ. На откачном посту в вакууме не хуже  $10^{-8}$  мм рт.ст. происходило разложение карбонатов эмиссионного слоя микрокатада путем термической диссоциации и формирование окислов. Активирование и отбор тока с МНОК происходили в отпаянном ЦЗУ на стенде термоэмиссионной тренировки в непрерывном режиме с подачей на микрокатод накала, а на анод ЦЗУ ускоряющего напряжения. Время активирования МНОК может составлять 20–50 минут. На рис. 2а показаны недокальные характеристики МНОК, с ЭП,

осажденным с экспериментальной мишени на никелевом керне. Эмиссионные характери-

стики сняты при ускоряющем напряжении на аноде – 22 В.



а)



б)

Рис. 2. Эмиссионные характеристики МНОК с использованием экспериментальной и стандартной мишени при напылении: а) – в газе на никелевом керне ( $Ar + CO_2$ ); б) – в газе ( $Xe + CO_2$ ) на молибденовом керне

В работах [7, 10, 11] исследовалось влияние ионного радиуса и валентности металлов при легировании оксида бария на его электронную структуру. Показано, что легирование кристаллитов оксида бария, в частности, такими элементами как Ni, Re, Sr приводит к искривлению энергетических зон у его поверхности и снижению работы выхода. Атомы этих элементов присутствуют в ЭП МНОК, при распылении мишеней, изготовленных по стандартной технологии, что установлено исследованиями [12, 13].

Аналогичным образом была изготовлена вторая экспериментальная мишень методом плазменного напыления на керне из молибдена марки МЧ. Необходимая шероховатость поверхности молибденового керна создавалась пескоструйной обработкой. Для предварительного разложения карбонатов мишени в установке ионно-плазменного напыления потребовалось 50 минут. Напыление ЭП с дан-

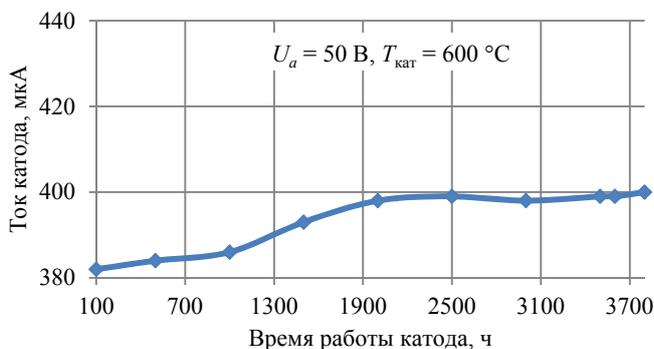
ной мишени на 7 микрокатодов проводилось в смеси газов Хе и CO<sub>2</sub> в течение 2 часов 20 минут.

На рис. 2б представлены характеристики МНОК после распыления мишени на молибденовом керне.

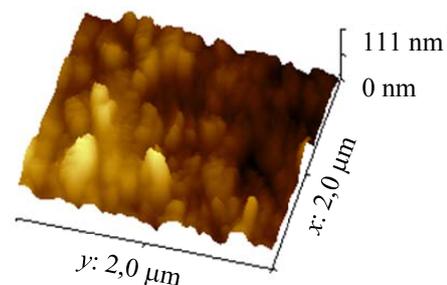
Из анализа характеристик катодов следует, что в низкотемпературной области, около 450–480 °С, при накале подогревателя 220 мА, токи эмиссии катодов, напыленных с экспериментальной мишени имеют несколько большие значения, чем у МНОК, напыленных с мишени изготовленной методом пульверизации.

В ЦЗУ в непрерывном режиме МНОК с покрытием, осажденным из экспериментальной мишени на никелевом керне показал хорошие эмиссионные характеристики и проработал с плотностью отбора тока 2,6–2,8 А/см<sup>2</sup> более 3800 часов без падения тока (рис. 3а).

На рис. 3б показано изображение ЭП МНОК непосредственно после напыления.



а)



б)

Рис. 3. а) – время работы МНОК изготовленного с использованием экспериментальной мишени при напылении в газе ( $Ar + CO_2$ ); б) – АСМ-изображение поверхности молекулярно-напыленного покрытия

Анализ приведенных эмиссионных характеристик (рис. 2) показал, что в низкотемпературной области работы МНОК (450–500 °С) при накале в диапазоне от 200 до 230 мА токи микрокатодов, изготовленных с применением экспериментальных мишеней, имеют большую величину по сравнению со стандартным способом изготовления. Среднее время активирования МНОК с ЭП, нанесенным из стандартной мишени составило 30–40 минут, а при использовании плазменнонапыленной – 15–30 минут.

МНОК с осажденным ЭП при использовании плазменнонапыленной мишени отличаются по составу в зависимости от применяемого газа – Хе или Аг (табл. 4, 5). МНОК, напыленные в газе (Хе + СО<sub>2</sub>) имеют меньшую концентрацию атомов Sr и Са, большую концентрацию атомов Ва и обладают большей эмиссионной активностью, чем полученные в смеси с аргоном.

На рис. 4а показаны значения токов МНОК в низкотемпературном режиме (450–480 °С), в зависимости от типа применяемой мишени и состава газа в смеси. На рис. 4б показаны значения токов МНОК в низкотемпературном режиме при напылении с экспериментальной и стандартной мишеней в смеси газов (Хе + СО<sub>2</sub>).

Таким образом, анализ рис. 2–4 показал, что применение ксенона вместо аргона при напылении микрокатодов увеличило их эмиссионную активность независимо от способа изготовления мишени. Из-за большой атомной массы Хе – 131,3 а.е.м., вместо Аг – 39,5 а.е.м., при использовании более тяжелого газа, скорость распыления мишени при вышеуказанных параметрах ионно-плазменного напыления возросла в 1,5–2 раза, что уменьшило содержание в МНОК примесей остаточных газов, присутствующих при откачке турбомолекулярным насосом, отрицательно воздей-

Таблица 4

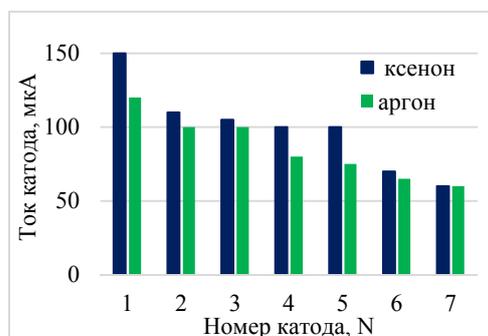
Состав эмиссионного покрытия МНОК при распылении плазменнонапыленной мишени в (Ar + CO<sub>2</sub>)

№	Элемент	Концентрация, %	Погрешность, %
1	Ba	77,18	0,56
2	Sr	17,48	0,42
3	Ca	5,34	0,38

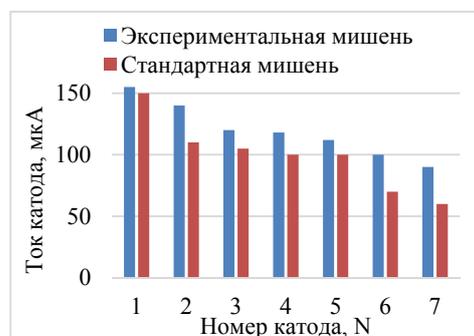
Таблица 5

Состав эмиссионного покрытия МНОК при распылении плазменнонапыленной мишени в (Xe + CO<sub>2</sub>)

№	Элемент	Концентрация, %	Погрешность, %
1	Ba	78,91	0,44
2	Sr	16,66	0,32
3	Ca	4,43	0,33



а)



б)

Рис. 4. Значения токов МНОК в низкотемпературной области эмиссионных характеристик: а) – напыление ЭП с мишени изготовленной методом пульверизации в газах (Ar + CO<sub>2</sub>) и (Xe + CO<sub>2</sub>); б) – напыление ЭП в газе (Xe + CO<sub>2</sub>) с разными типами мишеней

ствующих на ВаО. Это позволяет увеличить ресурс работы МНОК за счет уменьшения его рабочей температуры. Микрокатоды полученные с экспериментальных мишеней, имеют большую активность в низкотемпературном режиме, по сравнению с изготовленными по стандартной технологии, независимо от использования в установке напыления газов: (Ag + CO<sub>2</sub>) или (Xe + CO<sub>2</sub>). Мишени, созданные методом плазменного напыления порошка тройного карбоната на керны из никеля и молибдена, показали эффективность для осаждения ЭП МНОК. В целях увеличения толщины оксидно-карбонатного слоя покрытия плазменнонапыленных мишеней более 125 необходимо дальнейшее технологическое усовершенствование конструкции и адгезионных свойств поверхности керна.

### Заключение

Исследованы эмиссионные свойства МНОК с покрытиями, осажденными распылением экспериментальных оксидно-карбонатных мишеней, изготовленных плазменной технологией.

Мишени, изготовленные плазменным способом и примененные для нанесения эмиссионных покрытий, обладают более низкой температурой разложения карбонатов и меньшим газоотделением углеводородов в установке ионно-плазменного напыления МНОК. Скорость разложения карбонатов и откачки газов из вакуумной камеры в этом случае на 30–40 % выше, чем мишеней, изготовленных методом пульверизации.

Изготовленные из плазменнонапыленных мишеней на никелевом и молибденовом

кернах МНОК показали хорошие характеристики в макетах ЦЗУ: быстрое время активирования – 15–30 минут, повышенную эмиссионную активность, низкую рабочую температуру менее 600 °С и срок службы более 3800 часов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дюбуа Б. Ч. Современные эффективные катоды / Радиотехника и электроника. 1999. № 4. С. 55.
2. Масленников О. Ю. Эффективные активируемые термокатоды. – М.: МФТИ, 1999.
3. Никонов Б. П. Оксидный катод. – М. Изд. Энергия, 1979.
4. Жабин Г. А., Магамеднебиев З. М., Пашиков А. Н. / Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2018. Вып. 3 (538). С. 50.
5. Акимов П. И., Бойкова Т. С., Никитин А. П., Смирнов В. А. XV Научно-техническая конференция «Вакуумная наука и техника». 2008. С. 186–190.
6. Смирнов В. А., Потапов Ю. А., Коннов А. В. / Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2021. Вып. 2 (549). С. 67.
7. Капустин В. И., Ли И. П., Кожевникова Н. Е. / Перспективные материалы. 2022. № 11. С. 16.
8. Жабин Г. А., Архипов Д. Ю., Темиряева М. П. / Прикладная физика. 2019. № 5. С. 54.
9. Zhabin G. A., Arkhipov D. Yu. ITM Web of Conferences. 2019. Vol. 30. P. 02006. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://www.itmconferences.org/article/itmconf/pdf/2019/07/itm\\_conf\\_crिमico2019\\_02006.pdf](https://www.itmconferences.org/article/itmconf/pdf/2019/07/itm_conf_crिमico2019_02006.pdf) (дата обращения: 03.12.2022).
10. Капустин В. И., Ли И. П., Петров В. С., Леденцова Н. Е., Турбина А. В. / Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2016. Вып. 1 (528). С. 8.
11. Ли И. П., Петров В. С., Прокофьева Т. В. и др. / Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2015. Вып. 2 (525). С. 45.
12. Жабин Г. А., Иваненко И. П. // Прикладная физика. 2020. № 6. С. 73.
13. Жабин Г. А., Архипов Д. Ю., Пеливец О. В. / Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2019. Вып. 4 (543). С. 24.

## Influence of the target (BaSrCa)CO<sub>3</sub> manufacturing method and the working gas on the emission properties of molecular sputter-deposited oxide microcathodes

G. A. Zhabin<sup>1</sup> and A. V. Konnov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> JSC «RPC «Istok» named after Shokin»  
2A Vokzalnaya st., Fryazino, Moscow Region, 141190, Russia  
E-mail: gazhabin@istokmv.ru

<sup>2</sup> JSC «RPC «Toriy»  
52 Obrucheva st., Moscow, 117342, Russia

Received 27.12.2022; revised 26.01.2023; accepted 1.03.2023

*The paper investigates the influence of the method of manufacturing a carbonate target (BaSrCa)CO<sub>3</sub> and its composition on the emission properties of molecular sputter-deposited oxide microcathodes (MSOC) used in cyclotron protective devices (CPD). It is shown that microcathodes with an emission coating deposited during the sputtering of a target manufactured using plasma technology have increased emission activity compared with the use of a target manufactured by pulverization. The emission characteristics of MSOC sputtering in gas mixtures with argon and xenon and their durability are given.*

*Keywords:* molecular sputter-deposited oxide microcathode, carbonate target, pulverization method, plasma technology, ion-plasma sputtering, emission characteristics, durability.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-2-77-83

### REFERENCES

1. Dyubua B. Ch., Radio engineering and electronics **4**, 55 (1999).
2. Maslennikov O. Yu., Efficient activated thermionic cathodes, Moscow, MIPT, 1999 [in Russian].
3. Nikonov B. P., Oxide cathode, Moscow, Izd. Energia, 1979 [in Russian].
4. Zhabin G. A., Magamednebiev Z. M. and Pashkov A. N., Electronnaya tekhnika. Ser. 1. Svch-tekhnika **3** (538), 50 (2018).
5. Akimov P. I., Boikova T. S., Nikitin A. P. and Smirnov V. A., XV Scientific and technical conference “Vacuum science and technology” 186–190 (2008).
6. Smirnov V. A., Potapov Yu. A. and Konnov A. V., Electronnaya tekhnika. Ser. 1. Svch-tekhnika **2** (549), 67 (2021).
7. Kapustin V. I., Li I. P. and Kozhevnikova N. E., Perspektivnye materialy **11**, 16 (2022).
8. Zhabin G. A., Arkhipov D. Yu. and Temiryazeva M. P., Applied Physics, № 5, 54 (2019) [in Russian].
9. Zhabin G. A. and Arkhipov D. Yu., ITM Web of Conferences. **30**, 02006 (2019).  
[https://www.itmconferences.org/article/itmconf/pdf/2019/07/itm.conf\\_crimico2019\\_02006.pdf](https://www.itmconferences.org/article/itmconf/pdf/2019/07/itm.conf_crimico2019_02006.pdf).
10. Kapustin V. I., Li I. P., Petrov V. S., Ledentsova N. E. and Turbina A. V., Electronnaya tekhnika. Ser. 1. Svch-tekhnika **1** (528), 8 (2016).
11. Li I. P., Petrov V. S., Prokofieva T. V. et al., Electronnaya tekhnika. Ser. 1. Svch-tekhnika **2** (525), 45 (2015).
12. Zhabin G. A. and Ivanenko I. P., Applied Physics, № 6, 73 (2020) [in Russian].
13. Zhabin G. A., Arkhipov D. Yu. and Pelipets O. V., Electronnaya tekhnika. Ser. 1. Svch-tekhnika **24** (543), 24 (2019).