

Фазовый и элементный состав молекулярно-напыленных оксидных покрытий

Г.А. Жабин¹, М.В. Злыгостов²

¹АО «НПП «Исток» им. Шокина»

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: в данной работе методом рентгенофазового анализа исследовались молекулярно-напыленные оксидные покрытия (М-покрытия) на различных образцах, полученные ионно-плазменным напылением из мишени тройного карбоната щелочноземельных металлов. Температура подложки при осаждении покрытий составляла 150-230°C. Приведены эмиссионные характеристики МНОК. Методами СЭМ и энергодисперсионного микроанализа, АСМ исследована поверхностная морфология и состав покрытий.

Ключевые слова: молекулярно-напыленный оксидный катод (МНОК), молекулярно-напыленное оксидное покрытие (М-покрытие), недокальные характеристики, оксидный катод (ОК), ионно-плазменное напыление, плотность тока эмиссии, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионный микроанализ, атомно-силовая электронная микроскопия (АСМ)

1. Введение

В настоящее время для изготовления эмиттеров малошумящих СВЧ-приборов широко используется молекулярно-напыленное оксидное покрытие (М-покрытие), получаемое из мишени состава $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$ методом ионно-плазменного напыления. В отличие от оксидных катодов (ОК), М-покрытия молекулярно-напыленных оксидных катодов (М-катодов) толщиной 0,8-1 мкм имеют плотность около 3,9 г/см³, шероховатость менее 100 нм, высокую однородность распределения эмиссии по поверхности. Проводимость М-катода на порядок превышает проводимость оксидного катода [1,2]. На эмиссионные свойства МНОК влияют параметры осаждения М-покрытия и состав мишеней для распыления [2]. Непрокаленные М-покрытия из тройных карбонатов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) обладают неоднородным фазовым составом [1,3]. В работах [4,5] приведены данные о возможности отбора с МНОК тока плотностью до 10 А/см² в макетах СВЧ-приборов в непрерывном режиме при температуре катода 750°C и сроке службы 1000 часов. Для повышения воспроизводимости и стабильности эмиссионных параметров МНОК в СВЧ-приборах требуется дальнейшее изучение влияния условий осаждения на фазовый состав и эмиссионные свойства М-покрытия.

В работе проведено исследование фазового состава МНОП, выполнен энергодисперсионный микроанализ покрытий и исследована морфология их поверхности.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Образцы (пластины) из металлической фольги - сплава ВР-27ВП (WRe-27) толщиной 50 мкм, сапфира толщиной 0,5 мкм, кремния КЭФ-20 размером 6x6 мм предварительно были химически очищены, промыты деионизованной водой. После очистки образцы из WRe-27 были отожжены в вакууме при температуре 1050°C. На два отожженных образцах WRe-27 методом магнетронного напыления была нанесена пленка иридия толщиной 0,25-0,3 мкм.

После нанесения пленки иридия образцы из WRe-27 отжигались при температуре

1050°C. М-покрытие на образцах из фольги WRe-27, Ir/WRe-27, сапфире и кремнии получали в атмосфере аргона и CO₂ ионно-плазменным методом при распылении мишени КТА-1 состава (BaSrCa)CO₃ с соотношением элементов ЦЗМ 47:45:8. Рабочее давление газа составляло 0,11 Па, время напыления покрытия - 3 часа. Температура медной подложки, на которой находились образцы при напылении, измерялась термопарой хромель-капель с погрешностью 3-5% и составляла в конце процесса напыления 150-230°C. Перед распылением мишени в установке напыления происходило термическое разложение карбонатов в вакууме до окислов при ступенчатом повышении температуры с 25 до 800-850°C [4,5].

При ионно-плазменном напылении М-покрытия металлические пластины и одна из пластин кремния находились на радиальном расстоянии 33-36 мм от центра подложки, пластина из сапфира и вторая пластина кремния находились на расстоянии 26-29 мм.

Фазовый состав М-покрытий на пластинах из металла и сапфира (Al₂O₃) исследовался методом рентгеновской дифракции с помощью установки ДРОН-6 на спектральной линии CuK_{α1} (λ = 1,5406 Å). Шаг сканирования составлял 0,02 градуса.

На рисунке 1 представлены данные измерений рентгенофазового состава образцов М-покрытия на подложке сапфира без отжига и с отжигом.

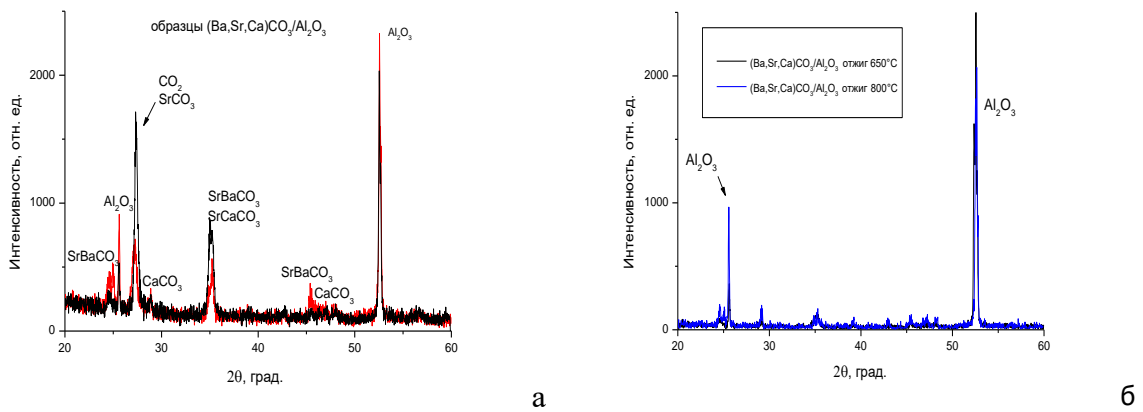


Рисунок 1. Рентгенофазовый состав образцов М-покрытия на сапфире без отжига (а) и с отжигом (б)

Известно, что тройной карбонат ЦЗМ может находиться в кристаллической модификации арагонита, кальцита и ватерита [3]. На подложке из сапфира формируется сложная система окислов и карбонатов ЦЗМ (BaSrCa)CO₃. Пленки являются поликристаллическими, состоят из различных фаз как соединений, так и политипных модификаций одного и того же соединения. Полный фазовый состав установить не представляется возможным. В образцах присутствуют фазы (SrBa)CO₃ и (SrCa)CO₃ в арагонитовой модификации, фаза кальцита CaCO₃, а также вероятно наличие простых оксидов Sr, Ba и Ca. Текстурированность пленки отсутствует. Как видно из рисунка 1, несколько меняются интенсивности пиков карбонатных фаз, что говорит о незначительном перераспределении компонентов между фазами в образцах.

На рисунке 2 представлены данные измерений рентгенофазового состава образцов М-покрытия на подложках WRe-27 и Ir/WRe-27.

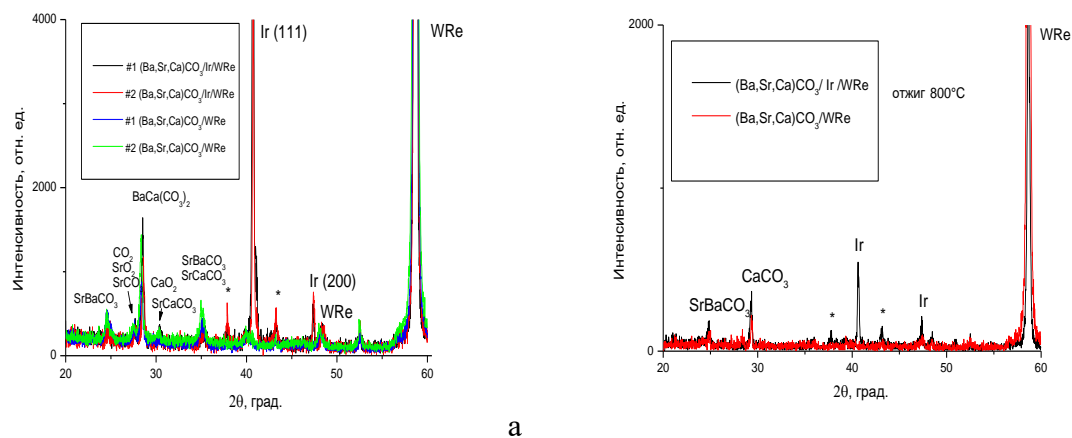


Рисунок 2. Рентгенофазовый состав образцов М-покрытия на подложках WRe-27 и Ir/WRe-27 без отжига (а) и с отжигом (б)

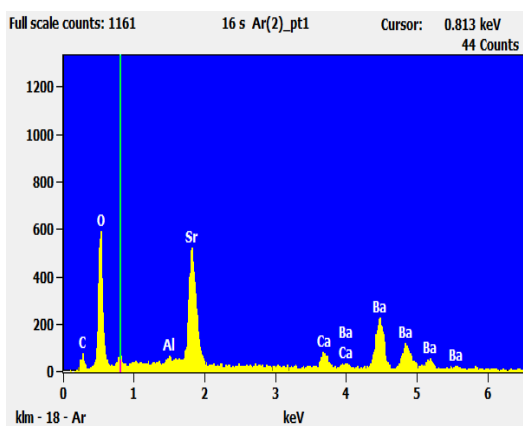
Было исследовано 2 образца М-покрытия на подложке Ir/WRe-27 и 2 образца М-покрытия на WRe-27. Образцы имеют поликристаллическую структуру без присутствия выделенной текстуры. Формирующийся состав пленок во многом аналогичен составу покрытия $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с некоторым количественным изменением компонентов между фазами. Отличием от пленок на сапфире является присутствие в объеме кристаллической фазы $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ (рисунок 2а). Отмеченные звездочками рефлексы на рисунке 2, присутствуют только на образцах с Ir. Вероятно происходит выделение фазы рения в тройном сплаве W, Re, Ir после высокотемпературного отжига образцов Ir/WRe-27 [6].

С целью исследования изменения структуры был проведен отжиг образцов М-покрытия на подложках WRe-27, Ir/WRe-27 и Al_2O_3 в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па. Образцы были нагреты до температуры 650°C и 800°C с выдержкой при данных температурах в течение 20 и 5 минут, соответственно. Затем происходило охлаждение со скоростью $\sim 2^\circ\text{C}/\text{мин}$. После охлаждения образцов до комнатной температуры снова проводились измерения рентгенофазового состава.

Для М-покрытия на сапфире не обнаружено структурных и фазовых изменений в кристаллитах покрытия (рисунок 1б). Для М-покрытия на WRe и Ir/WRe проявляется снижение кристалличности пленок при температуре отжига 650°C в данных технологических условиях.

Увеличение температуры отжига до 800°C приводит к изменению компонентного и фазового состава покрытий на WRe и Ir/WRe-27. В объеме пленок (рисунок 2б) отсутствует фаза $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, ее компоненты перераспределяются между фазами в кристаллических модификациях арагонита и кальцита. Фаза кальцита $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ отсутствовала в аналогичных образцах без отжига. В соответствии с этим можно утверждать, что доля арагонитовой фазы в М-покрытии на сапфировой подложке значительно увеличена в сравнении с покрытием на WRe и Ir/WRe.

Используя СЭМ S-3400N HITACHI с энергодисперсионной приставкой Thermo исследован состав М-покрытия на 2-х пластинах кремния, расположенных на расстоянии 26-28 мм (№ 16 S) и 33-36 мм (№ 16) от центра подложки (рисунок 3). При увеличении радиального расстояния М-покрытие имеет большее значение по содержанию углерода, т.е. более карбонизировано.



№16	C-K	O-K	Si-K	Ca-K	Sr-L	Ba-L
Weight%	8.2	25.7	10.4	2.1	18.9	34.7
Atom%	21.4	50.5	11.7	1.7	6.8	8.0
№16 S	C-K	O-K	Al-K	Ca-K	Sr-L	Ba-L
Weight%	6.1	24.7	0.4	2.5	23.2	43.1
Atom%	18.9	57.0	0.6	2.3	9.8	11.6

Рисунок 3. Данные энергодисперсионного микроанализа М-покрытия на пластинах кремния № 16 и №16 S, расположенных на радиальном расстоянии 33-36 мм и 26-28 мм соответственно

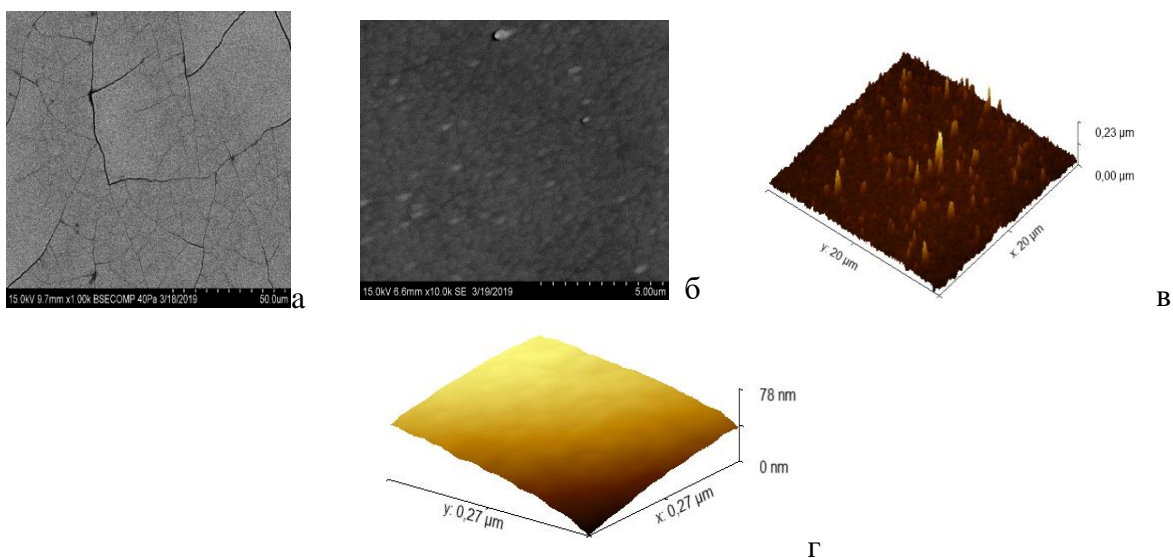


Рисунок 4. Фото поверхности М-покрытий на пластинах кремния, расположенных при напылении на расстоянии 26-28 (а) и 33-36 (б, в) мм от центра молекулярного потока. Фото поверхности М-катода на вольфрам-рениевом керне после термообработки и обезгаживания в вакууме (г).

Методами СЭМ и АСМ установлено, что М-покрытие на полированных образцах кремния расположенных на расстоянии 33-36 мм от центра подложки имеет плотную мелкозернистую структуру толщиной 724-734 нм (рисунок 5б), без пор, со среднеквадратичной шероховатостью 12 нм (рисунок 4в). М-покрытие на образцах находившихся при напылении на расстоянии 26-29 мм имеет большую шероховатость и трещины на поверхности. Неодкальная характеристика МНОК с таким покрытием сдвинута в высокотемпературную область, ток эмиссии быстро падает (рисунок 5а). Термообработка и разложение в вакууме карбонатов М-покрытия на вольфрам-рениевом керне с пленкой иридия сопровождается упорядочением структуры покрытия и уменьшением шероховатости (рисунок 4г).

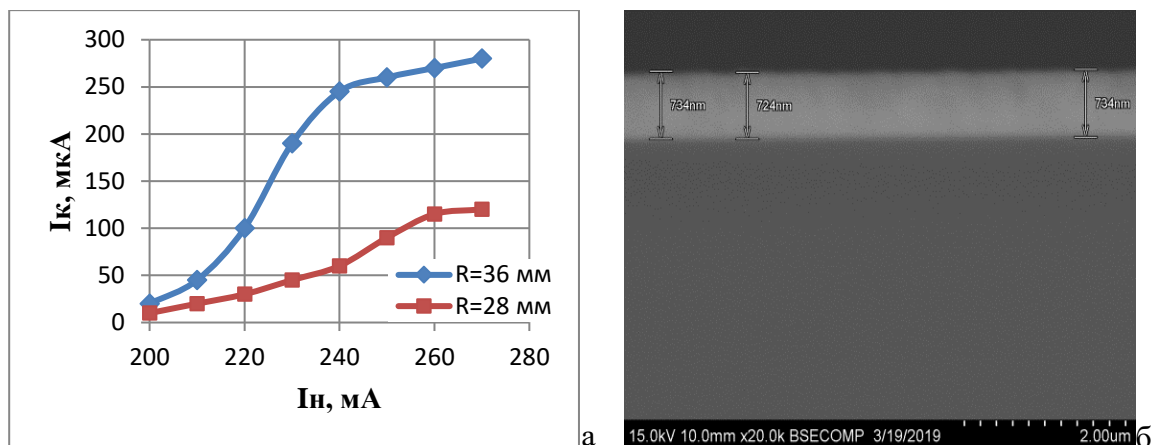


Рисунок 5. Неодкальные характеристики МНОК в зависимости от расстояний до центра молекулярного потока (а) и фото М-покрытия на поперечном срезе пластины кремния расположенной на радиальном расстоянии 33-36 мм (б)

3. Заключение

Толщина М-покрытия на образцах расположенных на расстоянии 33-36 мм от центра подложки составила 724-734 нм. Толщина М-покрытия на расстоянии 26-29 мм от центра составила 2,7 мкм. При исследовании морфологии поверхности образцов методами СЭМ и АСМ установлено, что с увеличением радиального расстояния шероховатость поверхности М-покрытия уменьшается. Из-за воздействия плазмы и высокой температуры в центре молекулярного потока (более 250-300°C) при напылении М-покрытия, происходит его отжиг с разложением карбонатной группы CO_3 и увеличением доли арагонитовой фазы. При экспозиции такого покрытия на воздухе происходит его гидратация и растрескивание и поэтому МНОК с таким покрытием имеют неудовлетворительную эмиссию.

Повышение карбонизации М-покрытия при напылении улучшает эмиссионные свойства М-катодов в СВЧ-приборах.

Для получения МНОК с высокими эмиссионными и эксплуатационными свойствами в описанной установке ионно-плазменного напыления, необходимо осуществлять осаждение М-покрытия на радиальном расстоянии 33-36 мм от центра молекулярного потока при температуре подложки в данной зоне не более 250°C.

Список литературы

1. Никонов, Б.П. Оксидный катод / Б. П. Никонов. -Москва. -Энергия, 1979.-С. 185-186
2. Дружинин, А. В. Новый эффективный термокатод /А. В.Дружинин, Ю. А. Кондрашенков // Радиотехника и электроника. -1973. -Т. 18, №7.-С. 15-31.
3. Говядинов А.Н. Фазовый состав молекулярно-напыленных покрытий / Говядинов А.Н. [и др.] // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. -1989. -Вып. 6 (420). - С. 36-39.
4. Жабин, Г. А. О технологии изготовления молекулярно-напыленных оксидных катодов с повышенной плотностью тока / Г.А. Жабин // Сборник статей VII Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ» - Санкт-Петербург. СПбГЭТУ, 28-31 мая 2018.-С.182-186.
5. Жабин, Г. А. Молекулярно-напыленный оксидный катод с повышенной до 10 А/см² плотностью тока / Г. А. Жабин, З. М. Магамеднебиев, А. Н. Пашков // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ - техника. -2018. -Вып. 3 (538). - С. 50-58.
6. Жабин, Г. А. Исследование влияния температурного отжига на эмиссионные свойства молекулярно-напыленных оксидных катодов / Г. А. Жабин, А. Н. Пашков, О. В. Пелипец // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ - техника. -2017. -Вып. 4 (535). - С. 15-21.