

04; 11

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА КИРКЕНДАЛЛА НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

К.А. Турсунметов

Стабильность и долговечность работы систем  $Me-O-Cs$  и  $Me-O-Va$ , использующихся в термоэмиссионных преобразователях энергии (ТЭП), в основном зависит от термостойкости окислов металлов и от содержания кислорода в металле [1, 2]. До сих пор эти факторы не учтены, поэтому нами были сформулированы новые требования к материалам электродов ТЭП [1].

Из анализа физико-технических свойств металлов, проведенного на основе этих требований, видна перспективность использования в ТЭП следующих металлов:  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $Ti$ ,  $Zr$  и  $Hf$ .

Эмиссионные свойства системы  $Ta-O-Cs$  изучены в [3], где показано, что минимальная работа выхода системы составляет  $\sim 1.3$  эВ.

Эмиссионные свойства кислородсодержащего поликристаллического ниобия в потоках атомов цезия были изучены в [4, 5] и было показано, что минимальное значение работы выхода системы  $Nb-O-Cs$  равно 1.4 эВ. Однако это противоречит результатам работ [6, 7], в которых показано, что минимальные значения работы выхода системы  $Nb-O-Cs$  составляют 1.11–1.25 эВ.

Эмиссионные свойства чистого и окисленного титана и циркония изучены в [8–11]. Было установлено, что минимальное значение работы выхода системы  $Ti-Cs$  равно 1.60–1.65 эВ при  $T = 660$ – $680$  К, а системы  $Zr-Cs$  – 1.60–1.70 эВ при  $T = 600$ – $610$  К соответственно. После окисления их минимальные значения работы выхода составляют 1.40–1.50 эВ, что значительно выше работы выхода систем  $W-O-Cs$  и  $Mo-O-Cs$ . Аналогичные исследования проводились нами для  $Hf$  и нами получены высокие значения работы выхода этих систем по сравнению с  $W-O-Cs$  и  $Mo-O-Cs$ , что связывается с образованием трехмерных (объемных) окислов [8, 9].

Атомы кислорода, находясь в октапорах ГПУ решетки [12], образуя объемные окислы [13], не очень сильно изменяют эмиссионные и адсорбционные свойства  $Ti$ ,  $Zr$  и  $Hf$ . Окисление приводит к уменьшению работы выхода этих металлов в потоке (в парах) атомов цезия на 0.15–0.20 эВ, а также к увеличению теплоты адсорбции атомов цезия на них на 0.15 + 0.05 эВ. Такие же закономерности наблюдались для системы  $Ti-O-Va$ ,  $Zr-O-Va$ ,  $Hf-O-Va$ . При окислении этих металлов (при  $T > T_{\alpha \rightarrow \beta}$  [12, 13])  $\beta$ -фаза не сохраняется и образуются объемные (трехмерные) окис-

ды со сложной структурой [13]. Работа выхода системы на уровне 1.2 эВ не достигается, так как атомы кислорода, находясь октаэдрических порах, при адсорбции атомов цезия или бария создают поляризованный слой с относительно малым дипольным моментом. Поэтому работа выхода окисленных металлов в потоке атомов цезия со структурой ППУ решетки выше, чем окисленных металлов со структурой решетки ОЦК или ГЦК.

В связи с этим сделана попытка получения субмонослойной пленки этих металлов со структурой ОЦК на поверхности тугоплавких металлов. Были изготовлены сплавы металлов на основе *Nb*, *Ta* и *W*. Согласно эффекту Киркендалла, в процессе термического обезгаживания этих сплавов в вакууме на поверхность выходят атомы легкоплавящихся компонентов и возможно образование пленки из этих атомов [12, 16]. Помимо этого, введение атомов циркония, гафния и титана в тугоплавкие сплавы должно изменить следующие свойства системы:

1. Существенно повысить растворимость кислорода в металле [17].

2. Значительно повысить активность к кислороду атомов этих металлов, находящихся на поверхности тугоплавких металлов.

3. Образовать более термостойкие окислы этих металлов на поверхности сплава по сравнению с оксидами тугоплавких металлов [18].

4. Образовать двумерные (не объемные) окислы, которые аналогичны системам *W-O-Cs* и *Mo-O-Cs* в случаях образования пленок этих металлов на поверхности со структурой ОЦК и ГЦК решетки. Это должно увеличить результирующий дипольный момент двойного поляризованного слоя.

Учитывая выше изложенное, нами были исследованы сплавы вольфрама, тантала и ниобия с 1, 3, 10 ат. % графия [19] и сплавы с 1, 3, 10 ат. % циркония [20-21]. После термического обезгаживания в вакууме  $p < 1 \cdot 10^{-7}$  Тор прогревом до 2000-2100 К и после стабилизации работы выхода изучалась термоэлектронная эмиссия сплавов в потоке атомов цезия. Минимальные значения работы выхода в потоках атомов цезия ( $\nu = 1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>.с) для сплава *Nb-Hf* (1 и 3 ат. %) составляли 1.52-1.58 эВ при  $T = 620-630$  К, для сплава *W-Hf* (1 и 3 ат. %) - 1.39-1.48 эВ при  $T = 600-615$  К и для сплава *Ta-Hf* (1 и 3 ат. %) - 1.46-1.50 при  $T = 645-655$  К [19].

Окисление сплавов проводилось при температурах  $T = 1000-1600$  К в течение 15-30 мин в атмосфере кислорода при его давлениях  $(5-50) \cdot 10^{-6}$  Тор. Самые минимальные значения работы выхода этих сплавов после окисления и термоотжига (содержание гафния 1 и 3 ат. %) в потоке атомов цезия составляли соответственно для *Nb-Hf* 1.40 эВ, для *W-Hf* - 1.29 эВ и для *Ta-Hf* - 1.20 эВ.

В случаях, когда содержание гафния в сплавах составляло 10 ат. %, эмиссионные свойства системы сплав гафния-цезий были аналогичны эмиссионным свойствам системы гафний-цезий.

Аналогичные исследования проводились и для сплавов циркония. При содержании циркония 1 и 3 ат. % минимальные значения работы выхода в потоке атомов цезия составляли для сплава  $W-Zr$  1,65–1,70 эВ при  $T = 640-650$  К, для сплава  $Ta-Zr$  – 1,45–1,50 эВ при  $T = 680-690$  К, а для сплава  $Nb-Zr$  1,36–1,40 эВ при  $T = 630-650$  К [20–21]. После окисления при различных температурах ( $T = 1000-1600$  К) и при давлениях кислорода  $(5-50) \cdot 10^{-6}$  Тор в течение 15–30 мин и после термоотжига в вакууме из  $S$ -образных кривых определялись минимальные значения работы выхода, которые уменьшались до 1,45 эВ, 1,32 и 1,20 эВ соответственно.

При более высоких концентрациях (10 ат. %) циркония и гафния в сплавах  $Ta$ ,  $Nb$  и  $W$  на поверхности, по-видимому, образуется более толстая пленка циркония и гафния. Поэтому эмиссионные свойства этих сплавов почти аналогичны эмиссионным свойствам системы  $Zr-O-Cs$  и  $Hf-O-Cs$ . Анализы экспериментальных результатов показывают, что однородная субмонослойная пленка гафния образуется на поверхности сплава  $Ta$  с 1 и 3 ат. %  $Hf$ , а субмонослойная пленка циркония на поверхности сплава  $Nb$  с 1 и 3 ат. %  $Zr$ . Доказательством этого предположения являются следующие факты:

1. На вольтамперных характеристиках, снятых после обезгаживания этих сплавов в вакууме и после стабилизации работы выхода при  $T < 1700$  К, не наблюдается аномальный эффект Шоттки.

2. Не наблюдаются дополнительные максимумы или „седлообразные“ формы  $S$ -образных кривых, снятых после обезгаживания и после окисления.

3. Образование однородной субмонослойной пленки со структурой подложки (ОЦК) позволяет получить работу выхода в потоке атомов цезия  $\sim 1,2$  эВ.

Образование пленки легкоплавляющейся компоненты на поверхности сплавов происходит по-разному. Например, для сплава  $Nb-Hf$  реализуется островковый рост пленки гафния на поверхности сплава. Об этом свидетельствуют наличие аномального эффекта Шоттки, наблюдение „седлообразной“ формы на  $S$ -образной кривой в потоке атомов цезия [22] и наши наблюдения недостаточно тренированного сплава ниобия с цирконием, наличие заметной интенсивности Оже-спектров ниобия при контроле поверхности элементного состава поверхности сплава. В остальных случаях при низких температурах ( $T < 1500$ ) наблюдается послойный рост пленки циркония или гафния на поверхности сплавов. Однако при относительно более высоких температурах атомы циркония и гафния подвижны [23], эпитаксиальность пленки не сохраняется и возможно образование лабиринтной структуры пленки с последующим образованием островков, т.е. нарушением „двумерности“ пленки циркония или гафния [23].

Если анализировать эти данные с точки зрения образования металлических пленок [15, 16], то при сильной связи адсорбированного атома с адсорбатом реализуется подслоный рост пленки, при слабой связи реализуется островковый рост пленки, а при промежу-

точном — механизм Странского-Крастанова. Учитывая, что температура плавления характеризует энергию кристаллической решетки, были сопоставлены температуры плавления компонент сплавов и их эмиссионные свойства. В случаях, когда отношения температуры плавления легкоплавящейся компоненты  $T_{\text{л}}$  к температуре плавления тугоплавкого металла подложки  $T_{\text{т}}$ , т.е.  $T_{\text{л}}/T_{\text{т}} < 0.75$  (или  $3/4$ ), происходит послойный рост пленки легкоплавящейся компоненты (по эффекту Киркендалла), однако целостность (однородность) и эпитаксиальность пленки не сохраняется при более высоких температурах, что подтверждается экспериментами. В случаях  $T_{\text{л}}/T_{\text{т}} > 0.75$  при прогреве сплава в вакууме на его поверхности идет островковый рост пленки атомов легкоплавящихся компонент и только при больших концентрациях (10% и более) последней, возможно, растут островки в виде плоских образований или сферической формы с последующим образованием пленки со структурой, отличающейся от структуры подложки.

В промежуточном значении  $T_{\text{л}}/T_{\text{т}} = 0.75 \pm 0.02$  (или  $3/4$ ), по-видимому, рост пленки происходит в соответствии с принципом Странского-Крастанова и при концентрациях 1-3 ат. % легкоплавящихся компонент. Возможно образования субмонослойной пленки последней.

Анализ на основе этого критерия и вышеизложенных требований показывает, что из периодической системы элементов Менделеева, к нему удовлетворяют сплавы  $Nb-Zr$ ,  $Ta-Hf$ ,  $W-Nb$  и  $Mo-Zr$ . Такой критерий подтверждается многими системами металлов, которые не используются в качестве эмиссионных материалов. Например, для системы  $Mo-Cr$  [24],  $Pb-Cu$  [25] и др. Следует отметить, что наличие на поверхности сплава кислорода и углерода может изменить положение. Например: в случае окисленных  $W-Hf$  и  $Ta-Zr$  не достигается высокая однородность окисленной пленки легкоплавящейся компоненты. Однако высокотемпературные прогревы окисленного сплава, по-видимому, приводят к упорядочению двумерного окисного слоя легкоплавящейся компоненты, и работа выхода в потоке атомов цезия уменьшается дополнительно еще на 0.2 эВ. При изготовлении одной партии сплава  $Mo-Zr$  допущено загрязнение образца заметной концентрацией углерода, как это было показано методом Оже-спектроскопии. До существенной очистки поверхности от углерода не получались „колокообразная“ форма  $S$ -образных кривых и минимальное значение работы выхода 1.2 эВ для окисленного при различных режимах сплава в потоке атомов цезия.

Таким образом, в случаях изготовления сплава из двух компонентов металлов: тугоплавкого и легкоплавящегося кислородоактивного с содержанием 1-3 ат. %, подобранных так, что отношение температуры плавления легкоплавкого  $T_{\text{л}}$  к температуре плавления тугоплавкого  $T_{\text{т}}$  металла равно  $3/4 \pm 0.02$  и последующим нагреванием сплава в вакууме до стабилизации работы выхода достигается получение на поверхности однородной пленки атомов легкоплавящейся компоненты со структурой типа структуры подложки. Окисле-

ние в атмосфере кислорода таких систем позволяет, по-видимому, получить двумерные окислы на поверхности, а в потоке атомов цезия достичь минимальной работы выхода системы на уровне 1.2 эВ.

Автор благодарит Б.Ч. Дюбуа, О.К. Кулгашеву и А. Макарову за помощь в проведении экспериментов и Н.А. Горбатый за обсуждение результатов эксперимента.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А з и з о в У.В., Т у р с у н м е т о в К.А., С а б и р о в А.К. Тез. докл. конф. по непосредственному преобразованию тепловой энергии в электрическую. М. 1984. С. 24.
- [2] У ш а к о в Б.А., Н и к и т и н В.Д., Е м е л ь я н о в И.Я. Основы термоэмиссионного преобразования энергии. Л. 1978. С. 169-198.
- [3] С а т г а р о в Х.М., А б д у л л а е в Р.М. // Физическая электроника. Сб. науч. тр. ТашГУ. Ташкент, 1987. С. 62-65.
- [4] Г в а р д и ц е л и И.Г., М е н а б д е Н.Е., Ц а х а д з е А.М. Тез. докл. ХУП Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Л. 1978. С. 196-198.
- [5] А л е й н и к о в И.Н. и др. Тез. докл. конф. по непосредственному преобразованию тепловой энергии в электрическую. М. 1984. С. 36.
- [6] З ы к о в Б.М. и др. Тез. докл. ХУШ Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. М.: Наука, 1981. С. 117-118.
- [7] К л и м е н к о Е.В. Тез. докл. ХУШ Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. М.: Наука, 1981. С. 131-132.
- [8] Ц х а к а я В.К., Я р ы г и н В.И. // ЖТФ. 1980. Т. 50. В. 5. С. 957-962.
- [9] Ц х а к а я В.К., Я р ы г и н В.И., Ч и л и н г а р а ш в и л и Р.С. // ЖТФ. 1982. Т. 52. В. 5. С. 93-941.
- [10] А з и з о в У.В., Т у р с у н м е т о в К.А., С а б и р о в В.К. Тез. докл. XIX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Т. 1. Ташкент, ФАН: 1984. С. 126.
- [11] Т у р с у н м е т о в К.А., С а б и р о в А.К. // Физическая электроника. Сб. науч. тр. ТашГУ. Ташкент, 1987. С. 65-69.
- [12] Г р и г о р о в и ч В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. 242 с.
- [13] К о р н и л о в Н.Н., Г л а з о в а В.В. Взаимодействие металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967. 245 с.
- [14] Физическое металловедение. Т. 1. М.: Мир. С. 246.
- [15] П а л а т н и к Л.С., Ф у к с М.Я., К о с е в и ч В.М. Механизм образования и структура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
- [16] Т р у с о в Л.И., Х о л м я н с к и й В.А. Островковые металлические пленки. М.: Metallurgia, 1973-321 с.

- [17] Окисление металлов/ Под ред. Бенара Ж.М. Т. 11. ИЛ, 1969. 448 с.
- [18] Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислением химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
- [19] Гурсунметов К.А., Сабиров А.К., Азизов У.В. Тез. докл. XX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Т. 1. Киев, 1987. С. 126.
- [20] Гурсунметов К.А., Сабиров А.К., Эргашев Ж.Н. Тез. докл. XXI Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Т. 1 Л. 1990. С. 223.
- [21] Гурсунметов К.А., Сабиров А.К., Эргашев Ж.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1991. В. 12. С. 2353-2356.
- [22] Холов А. и др. Тез. докл. XIX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Т.1 Ташкент: ФАН. 1984. С. 128.
- [23] Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 150-171.
- [24] Владимиров Г.Г., Магкоев Т.Т., Руми Г.А. Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1990. В. 5. С. 20-25.
- [25] O r a l B., Y s o o k R.W. // J. Vac. Sci and Technol. A. 1990. V. 8. N 3. P. 3048-3051.

Поступило в Редакцию  
23 апреля 1992 г.