

11;12
©1995 г.

ВОЛЬФРАМ КАК КОЛЛЕКТОР ТЕРМОЭМИССИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Б.М.Зыков, Б.И.Нардая

Сухумский технический институт им. И.Н.Векуа,
684914, Сухуми, Грузия
(Поступило в Редакцию 6 апреля 1994 г.)

На основе результатов исследования процессов, происходящих при взаимодействии кислорода с W (110) и в двойных пленках O-Cs на такой подложке, в том числе и на квантово-химическом уровне, в рамках моделей валентных связей, показано, что при определенных условиях окисления W (110) он может стать идеальным коллектором термоэмиссионного преобразователя тепловой энергии в электрическую. Оптимальным состоянием для цезия является в этом случае пленка оксида W_2O , существующая в интервале 925–1625 К. Температура сохранения минимальной работы выхода электронов $T_{\varphi_{\min}} = 600$ К является в настоящее время наиболее высокой из известных для систем металл-кислород-цезий. Для получения этих параметров обоснована необходимость предварительной очистки W (110) в вакууме от вредных загрязнений — углерода и серы. В рамках модели валентных связей приведены электронное строение чистой грани W (110), атома кислорода, субоксидов W_3O и Nb_4O и оксидов W_2O и WO .

Введение

Применению термоэмиссионных преобразователей (ТЭП) тепловой энергии в электрическую в мощных компактных ядерных энергетических установках как источниках электроэнергии для космических целей, например типа "Топаз-2", в настоящее время пока нет альтернативы. Однако часто время, в течение которого сохраняются стабильные выходные электрические характеристики таких установок, оказывается меньшим ресурсов ядерного топлива или конструкционных материалов. К этому ухудшению характеристик при прочих равных условиях приводит в конце концов изменение адсорбционно-эмиссионных свойств электронных материалов ТЭП, в первую очередь его коллектора.

Известно, что в межэлектродный зазор (МЭЗ) ТЭП для нейтрализации пространственного заряда и снижения работы выхода электронов φ электродных материалов вначале стали вводить цезий. Затем было установлено, что добавка кислорода к цезию способствует улучшению выходных характеристик ТЭП [1].

К настоящему времени стало уже ясно, что химическое взаимодействие различных элементов как на поверхности, так и с поверхностью твердого тела играет существенную роль в эмиссионной, микро-фотоэлектронике, адсорбции, окислении, коррозии, адгезии, катализе, безызносном трении, прямом преобразовании различных видов энергии (тепловой, солнечной, химической) в электрическую, химическом, самораспространяющемся высокотемпературном и некоторых направлениях управляемого термоядерного синтеза и других явлениях, процессах или областях техники. Поэтому повышение эффективности соответствующих приборов и устройств и создание новых во многом зависит от уровня понимания явлений на поверхности.

Коллектор ТЭП работает при температуре, значительно более низкой, чем его эмиттер. Поэтому если даже в крайнем случае считать процессы адсорбции различных химических компонент МЭЗ на обоих электродах полностью динамическими, т.е. происходящими за счет определенных плотностей потоков этих компонент, но все же со статическим коэффициентом прилипания адчастиц, равным нулю, то время жизни этих частиц на менее нагретом коллекторе по сравнению с эмиттером будет все равно большим. А это может привести к неоптимальным химическим процессам на коллекторе. Кроме того, при образовании химических соединений, в особенности с материалом электродов, за счет понижения при этом энергии адсистемы коэффициент прилипания еще более возрастает. Например, в работах [2] показано, что в зависимости от температуры подложки и концентрации на ней кислорода последний может на переходных металлах находиться в различных химических состояниях. Более того, в последнее время благодаря применению новых методов электронной спектроскопии для изучения химического состояния поверхности твердого тела было установлено, что на реальной подложке из-за ее дефектности даже при фиксированных указанных выше параметрах возможно одновременное существование различных химических состояний кислорода [3]. А в работах [4] показано, что оптимальным для Cs на коллекторе ТЭП является только вполне определенное химическое состояние O на подложке. Но для различных материалов и оно может быть различным. Например, в последнее время было установлено, что пленка субоксида (соответственно Mo_3O , Nb_4O и W_3O), являющаяся оптимальной для Mo и Nb [4-6], не является оптимальной для W [7]. В последнем случае оптимальной является пленка низшего оксида W_2O . Поскольку выходное напряжение ТЭП при прочих равных условиях зависит от разности работ выхода эмиттера и коллектора $\varphi_{\text{э}} - \varphi_{\text{к}}$, то под оптимальной для коллектора системой металл-кислород-цезий (Me-O-Cs) понимается пленка Me-O-Cs с одновременными минимальной работой выхода φ_{min} и максимальной термоустойчивостью.

Однако после установления с помощью фундаментальных экспериментальных исследований оптимальных для коллектора ТЭП условий существования для данного материала подложки системы Me-O-Cs возникает задача ее сохранения в рабочих условиях ТЭП. После оптимизации вакуумных условий по парциальным давлениям и составу остаточных газов и давления паров Cs (а оно может быть различным для оптимального дугового режима и коллектора, поэтому последний оптимизируют еще и по температуре) почти неразрешимой проблемой для коллектора, обычно изготавливаемого из другого материала, отлич-

ного от наиболее оптимального для эмиттера W, становится предотвращение ухудшения свойств коллектора из-за массопереноса на него материала эмиттера. Поэтому идеальной электродной парой для ТЭП могла бы стать пара W-W при условии самовосстановления при массопереносе с эмиттера вольфрама оптимальной для коллектора пленки W-O-Cs. Однако по сравнению с другими материалами, например Pt, Mo, Nb, Ti, Zr и др. или их сплавами, при исследовании W в качестве коллектора в лабораторных ТЭП не удалось получить лучших характеристик.

Следует отметить, что лабораторный ТЭП из-за специфических условий его работы практически невозможно применять для фундаментальных исследований явлений на поверхности электродов. Однако естественное желание исследователя разобраться в происходящих в ТЭП процессах при анализе только получаемых в нем различных характеристик часто приводит к неверным выводам даже при достаточно хорошей логике рассуждений. В качестве примера рассмотрим влияние на характеристики ТЭП вредных примесей на поверхности электродов.

Вредные примеси на поверхности электродов ТЭП

Наиболее часто встречающимися загрязнениями на поверхности переходных металлов являются сера и углерод. Причем они могут как присутствовать в объеме материала, так и быть занесенными только в приповерхностные слои при технологических операциях изготовления электродов. Эти примеси не удаляются с поверхности никакими растворителями и при первом же прогреве электродов образуют с их материалом стойкие соединения — соответственно сульфиды или карбиды. Если серы нет в объеме материала и электрод допускает прогрев до 1800 К, то ее можно удалить с поверхности прогревом в вакууме. Если же сера присутствует в объемных слоях материала, то при прогреве она начнет диффундировать к поверхности и может накапливаться на ней в количествах, часто значительно превышающих ее содержание в объеме. Такое явление принято называть сегрегацией. Например, производимые в СССР по наиболее чистой йодидной газофазной технологии титан и цирконий оказались загрязненными в объеме серой. Но свойства этих материалов как коллекторов ТЭП оказались возможным несколько улучшить окислением поверхностной серы при тех температурах, когда еще не наблюдается значительной сегрегации [8]. Однако из-за невозможности определения необходимого для окисления этой серы минимального количества вводимого кислорода возможно переокисление очищенной от серы подложки. Оптимальной же для Cs является пленка субоксидов титана и циркония. Повышение же температуры для разрушения оксидов одновременно приводит к увеличению диффузии серы из объема к поверхности.

Углерод является наиболее трудноудаляемым загрязнением, в особенности с переходных металлов, не растворяющих кислород в объемной решетке, например металлов VI группы периодической системы элементов — Cr, Mo и W. Поскольку температура сублимации их карбидов превышает температуру плавления этих металлов, то удаление с их поверхности углерода прогревом принципиально невозможно. Разработаны методы очистки в вакууме таких металлов от углерода прогревом в кислороде [9] или в водороде [10], причем первый более

эффективен. Образующиеся при этом соответственно окись углерода CO или метан CH_4 откачиваются вакуумной системой. Для повышения эффективности очистки в кислороде окисление углерода производится при определенной оптимальной для этого температуре подложки (~ 1000 K), а удаление образующихся после окисления углерода оксидов металла — при более высокой температуре (~ 1800 K). В каждом цикле окисление-вспышка (по 3–5 мин для каждой операции) удаляется по крайней мере один монослой углерода. Даже при самом тщательном соблюдении гигиены в процессе приготовления образцов из указанных материалов для очистки их поверхности от углерода этим способом иногда требуется проведение нескольких таких циклов.

Таким образом, для очистки от углерода поверхности переходных металлов, не растворяющих кислород в объемной решетке, требуется проведение специальных мероприятий. В противном случае, например, для W (100) поверхность после первого же высокотемпературного прогрева в вакууме представляет собой пленку W_2C (0001) (рис. 1,а)

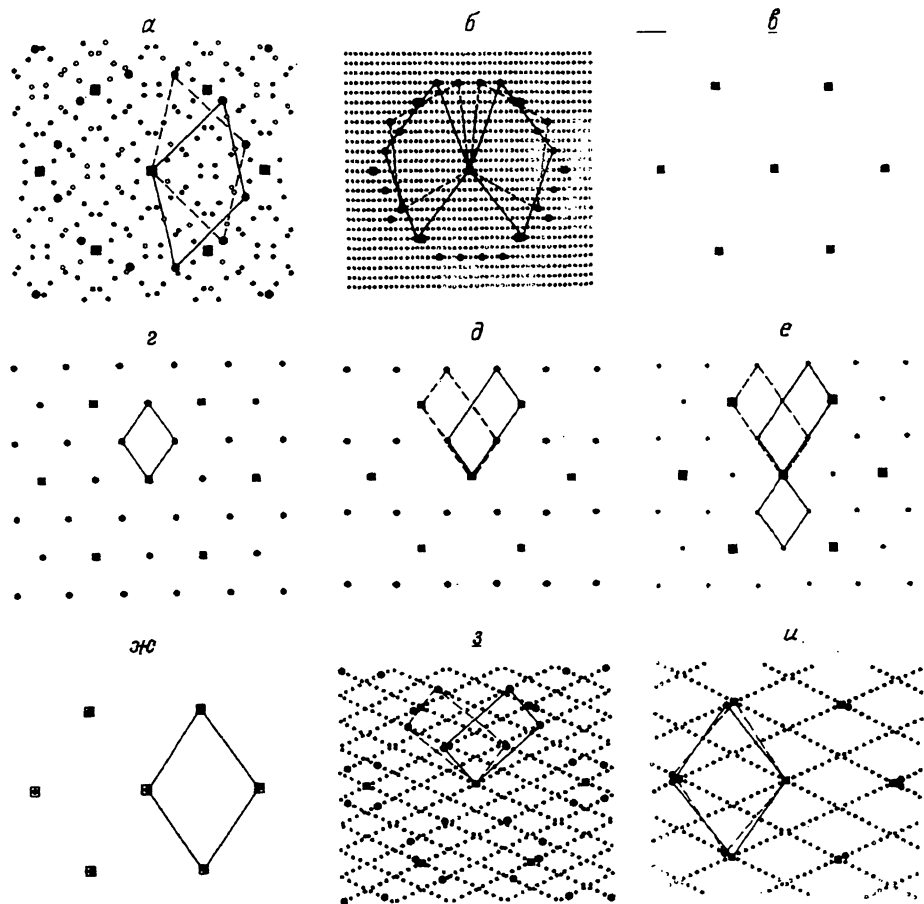


Рис. 1. Схемы рефлексов на картинах ДМЭ.

а — W_2C (0001), б — MoC (0001), в — чистая грань (110) W или Mo, г — структура $c(2 \times 2)\text{-Mo}_3\text{O}$, д — $p(2 \times 1)\text{-W}_3\text{O}$ или Mo_3O , е — $p(2 \times 2)\text{-W}_3\text{O} + 0.75$ монослоя упорядоченного верхнего O, жс — $p(1 \times 1)\text{-W}_3\text{O} + 1$ монослой верхнего O, з — W_2O , и — WO .

[1,12], а для Mo (110) — MoC (0001) (рис. 1,6) [8,13]. Работа выхода таких пленок \sim на 0.4 эВ ниже, чем для чистых подложек [13]. Несмотря на то что способы очистки поверхности этих металлов от углерода разработаны более 30 лет назад [9], исследователи ТЭП все же до сих пор обходят вопросы очистки электродов от вредных примесей. Однако из-за наличия на поверхности W эмиттера пленки химического соединения снижается его эмиссионная способность, под которой понимается не только выход электронов, но и способность к автоионизации на поверхности эмиттера Cs. Наибольший же вред углерод наносит коллектору. Например, в работе [8] для Mo (110), являющегося химическим аналогом Cг и W, показано, что φ_{\min} самой оптимальной системы с углеродом Mo (110)—CO—Cs на 0.9 эВ превышает φ_{\min} оптимальной системы Mo (110)—O—Cs. Однако и CO удерживается на подложке лишь до \sim 1000 К. Ниже на квантово-химическом уровне будет показано, что на пленке карбида принципиально невозможно получение оптимальной дипольной пленки O—Cs. Таким образом, для применения W в качестве коллектора ТЭП очистка его поверхности от углерода принципиально необходима. Однако насколько нам известно, этого никто специально не делает. Все же несмотря на то что в ТЭП нельзя применять какие-либо из известных методов контроля чистоты или элементного состава поверхности, тем не менее для данной партии материала и сопровождающих ее технологических операций по изготовлению электродов можно было бы в специальных приборах, например хотя бы в оже-спектрометрах, смоделировать процессы очистки и затем придерживаться их в моделях ТЭП. Это было проделано нами для очистки поверхности Ti и Zr от загрязнений серой [8].

В отличие от металлов VI группы металлы V и IV групп периодической системы элементов растворяют кислород в объемной решетке. Ниже будут указаны фундаментальные принципы растворения кислорода в объемной решетке металлов. Поэтому указанные металлы могут самоочищаться от поверхностного углерода при их нагреве в недостаточно высоком (до $\sim 10^{-7}$ Па) вакууме, самой активной компонентой остаточных газов которого является кислород. Обычно его парциальное давление на 1.5–2 порядка величины ниже общего. Начиная с $\sim 10^{-6}$ Па, основную часть остаточных газов начинает составлять водород. Например, поверхность Nb (110) была очищена от углерода простым прогревом в вакууме $\sim 10^{-7}$ Па после нескольких циклов окисление–вспышка без дополнительного напуска в камеру кислорода [14]. А при напуске в камеру кислорода, начиная с $P_{\text{общ}} = 10^{-8}$ Па до давления $P_0 = 10^{-7}$ Па Nb (110) можно при нагреве окислить до NbO₂ [14]. Такое парциальное давление кислорода соответствует общему давлению остаточных газов в МЭЗ при обычных рабочих условиях ТЭП. Следовательно, если коллектор нагрет выше 775 К, то в ТЭП даже без введения дополнительного кислорода Nb должен работать в окисленном состоянии, по крайней мере не низшем, чем NbO [2,3]. Но оптимальным состоянием окисления для Nb как коллектора ТЭП является состояние субоксида Nb₄O, поверхностная концентрация кислорода в котором (а он занимает два слоя атомов подложки) соответствует стехиометрии Nb₆O, т.е. составляет 0.166 [4,6]. Следовательно, для получения оптимального Nb коллектора следует значительно улучшать вакуумные условия ТЭП.

Однако при работе с кислородосодержащим ниобием в качестве коллектора ТЭП было отмечено улучшение выходных характеристик ТЭП. Но выше мы показали, что в МЭЗ ТЭП для очистки Nb от вредных загрязнений вполне достаточно кислорода остаточных газов, а для получения оптимальной системы Nb-O-Cs его даже слишком много. Однако для очистки эмиттера такого парциального давления кислорода недостаточно. Обычно используемое для очистки Mo и W от углерода парциальное давление кислорода составляет не менее $5 \cdot 10^{-5}$ Па. С другой стороны, в нагретом до рабочей температуры коллектора ниобии сохранить первоначальное повышенное содержание введенного в него какими-либо способами дополнительного кислорода невозможно. Этот кислород неизбежно будет выходить в МЭЗ. Совершенно очевидно, что он будет способствовать очистке W эмиттера от углерода, которой специально никогда не занимаются. Даже несмотря на то что коллектор при этом будет работать в неоптимальном режиме по окислению (возможно даже в состоянии высшего оксида), улучшение характеристик ТЭП за счет очистки эмиттера перекрывает этот недостаток. Этот пример показывает, насколько вреден для W эмиттера углерод и насколько важна его очистка. Однако полученные результаты всегда приписывались преднамеренному изменению свойств коллектора. Нам же представляется, что для очистки эмиттера можно было бы выбрать менее сложный способ. Подобные результаты только в отношении серы на коллекторах из Ti и Zr были получены в работе [8], когда удаление с поверхности серы даже при любом состоянии окисления резко улучшало характеристики ТЭП.

Электронное строение грани W (110)

Внешняя электронная конфигурация изолированных атомов W — $5d^4 6s^2$. Однако его химические аналоги в VI группе периодической системы элементов — Cr и Mo имеют на внешней d -оболочке по 5 электронов. Их внешние электронные конфигурации соответственно $3d^5 4s^1$ и $4d^5 5s^1$. В V и IV группах атомы переходных металлов имеют на внешней d -оболочке менее 5 электронов, т.е. имеют вакантные d -орбитали. С другой стороны, известно, что в объемной решетке металлов IV и V групп кислород растворяется, а в решетке металлов VI группы — нет. Следовательно, поскольку химические процессы определяются в основном строением внешних электронных оболочек, то можно предположить, что растворимость кислорода в объемной решетке переходных металлов связана с наличием у объемных атомов вакантных d -орбиталей. Ниже на примере схемы валентных связей для субоксида Nb₄O будет показано, что это на самом деле так. По-видимому, этот принцип можно распространить и на f -элементы. Однако, хотя одна из внешних d -орбиталей изолированных атомов W вакантна, растворимости кислорода в объеме совершенных монокристаллов W, так же как и для Cr и Mo, не наблюдается. Но следуя принципу заполнения электронами внешних оболочек при увеличении порядкового номера элементов вдоль периода периодической системы, атомы Cr и Mo должны были бы иметь на внешней d -оболочке по 4 электрона. То же, что наблюдается на самом деле, принято называть “провалом” внешнего s -электрона в d -оболочку. Такое явление приводит к понижению энергии электронной системы атомов за счет того, что s -электрон занимает более локализованную орбиталь и, кроме того, выравнивает энергии

d-орбиталей. Оно аналогично правилу Хунда для элементов, вступающих в химическую связь. Это явление широко распространено как среди *d*-, так и среди *f*-элементов и может, кроме того, наблюдаться даже в группах с основной *d*³-конфигурацией, например у Nb — 4*d*⁴5*s*¹. Двойной же “провал” *s*-электронов наблюдается только у палладия, поэтому, чтобы это отметить, его внешнюю электронную конфигурацию записывают как 4*d*¹⁰5*s*⁰. Отсюда, кстати, становится понятной причина сильной растворимости водорода именно в палладии.

Однако при объединении изолированных атомов в твердое тело энергия системы атомов понижается. Кроме того, у переходных металлов часть атомов образует между собой химические связи металл-металл с помощью части *d*-электронов (*δ*-связи), приводящие к появлению двух направлений плотноупакованных рядов атомов, т.е. к ОЦК решетке. Это еще дополнительно понижает энергию системы атомов. Следствием этого являются, например, высокие температуры плавления переходных металлов. Поэтому, исходя из аналогичных химических свойств для элементов VI группы — Cr, Mo и W, в том числе и по отношению к кислороду, следует полагать, что на уровне твердого тела у атомов W также происходит “провал” одного из внешних *s*-электронов в *d*-оболочку и внешняя электронная конфигурация его объемных атомов становится 5*d*⁵6*s*¹. Этим по аналогии с Cr и Mo и объясняется отсутствие растворимости кислорода в объемной решетке вольфрама.

Кроме того, энергия поверхностного слоя атомов также понижается. Это даже для плотноупакованных граней монокристаллов приводит к уменьшению межплоскостного расстояния между верхним и вторым слоем атомов до 10% и более. Это явление называют релаксацией. Так как такие явления в решетке переходных металлов, как образование ОЦК структуры, диффузия примесных атомов и образование химических соединений, на фундаментальном уровне объясняются взаимодействием валентных электронов, то и при релаксации чистой подложки возможен переход валентных электронов от атомов верхнего слоя к атомам второго слоя при условии неполного заполнения электронами валентных локализованных орбиталей атомов второго слоя. На самом деле установлено, что даже на плотноупакованной грани у атомов верхнего слоя элементов VI группы с конфигурацией *d*⁵ имеется вакантная *d*-орбиталь, направленная перпендикулярно поверхности [5].

Таким образом, грань (110) вольфрама имеет следующее электронное строение. Если в декартовой системе координат ось *x* выбрать вдоль постоянной решетки, а ось *z* перпендикулярно грани, то орбитали *d*_{*xy*} соседних атомов перекрыты в *δ*-связях и образуют плотноупакованные ряды атомов на поверхности, орбитали *d*_{*xz*} также перекрыты и направлены на плотноупакованные атомы второго слоя в перпендикулярной поверхностной такой же объемной грани (110), полузаполненные орбитали *d*_{*yz*} направлены под углом к поверхности перпендикулярно постоянной решетки, такие же орбитали *d*_{*x*²-*y*²} направлены вдоль поверхности по осям *x* и *y*, а *d*_{*z*²} по указанным выше причинам вакантны.

Для понимания процессов в двойных пленках кислорода и цезия необходимо вначале полное понимание процессов взаимодействия кислорода с вольфрамом. Для примера рассмотрим W (110). Плотнупакованная грань предпочтительна как для эмиттера по причине максимальной работы выхода, так и для коллектора как наиболее термодинамически устойчивая. Как показали результаты многих исследований, φ_{\min} в системах Me-O-Cs мало зависит от типа кристаллографической грани, однако менее плотноупакованные грани монокристаллов, в особенности при высокотемпературном взаимодействии с кислородом, склонны к перестройке в более плотноупакованные (фасетированию), что не способствует образованию дальнего порядка в идеальной дипольной пленке Me-O-Cs.

Особенности взаимодействия O с W (110) в зависимости от концентрации O на подложке и ее температуры описаны, например, в работе [11]. В этой работе мы рассматриваем только три основных химических состояния O на W (110), получаемые в вакууме, — субоксид W_3O , оптимальный для Cs оксид W_2O и оксид WO. К остальным состояниям относятся пленки O, в том числе и упорядоченные, адсорбированные на субоксиде W_3O . В некоторых работах другими авторами получался даже высший оксид WO_3 [16], но по аналогии с MoO_3 , являющемся для Cs самой плохой подложкой по причине полного насыщения химических связей [4], и для W мы его не рассматриваем.

Электронное строение атома кислорода. Внешняя электронная конфигурация атома O — $2s^2 2p^4$, т.е., согласно правилу Хунда, атом O имеет две полузаполненные p -орбитали и две заполненные s - и p -орбитали. При образовании химической связи неподеленная пара электронов (заполненная орбиталь) всегда образует донорно-акцепторную связь, если у атома другого элемента имеется вакантная орбиталь. В этом случае образующаяся молекула оксида даже при неполном насыщении связей из-за взаимного кулоновского отталкивания электронов химических связей и неподеленных пар вынуждена принимать пространственную тетраэдрическую конфигурацию, аналогичную молекулам воды или аммиака. Отсюда следует, что при вступлении в химическую связь в объеме металла атом O должен образовать аналог гибридной sp^3 -конфигурации (рис. 2).

Образование субоксида вольфрама и d^5 -металлов. При попадании на поверхность W атом O может легко образовать молекулу W_2O на трехцентровой (мостиковой) связи за счет двух своих полузаполненных sp^3 -орбиталей и двух d_{yz} -орбиталей соседних атомов W. Но такая молекула будет непрочной, так как оставшиеся вне связи две заполненные sp^3 -орбитали атома O, направленные от подложки, за счет кулоновского отталкивания ослабляют и без того непрочную трехцентровую связь. Отрицательный заряд при этом смещается в направлении над подложкой, поэтому при образовании такой пленки растет работа выхода поверхности. Эта пленка образуется в основном на дефектных участках поверхности, так как очевидно, что при этом к характеру взаимного расположения атомов W не предъявляется особых требований [11].

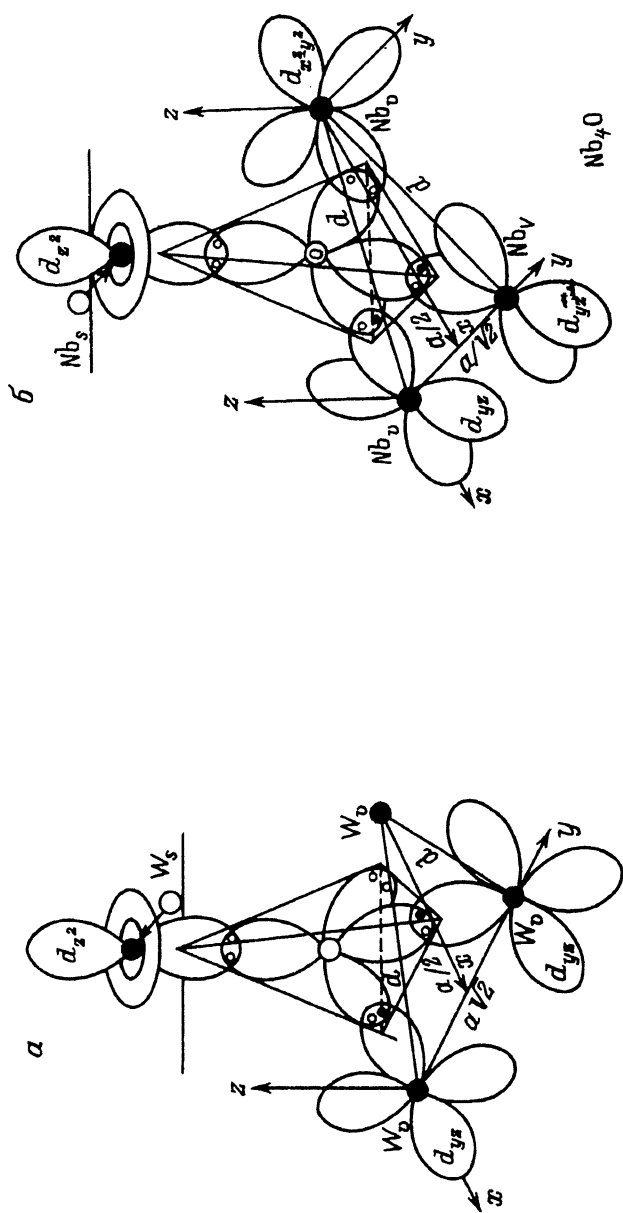


Рис. 2. Схемы валентных связей в молекулах субоксидов (а — W_3O , б — Nb_4O).

При попадании атома O на участки совершенной поверхности ему оказывается энергетически выгодным проникать под верхний слой атомов подложки и образовывать там субоксид W_3O с помощью мостиковой связи с двумя соседними атомами W во втором слое, направленной перпендикулярно постоянной решетки, и передачи одной из двух неподеленных sp^3 -пар электронов в вакантную d_{z^2} -орбиталь верхнего атома W . При этом другая неподеленная пара электронов атома O будет направлена перпендикулярно оси мостиковой связи (рис. 2,а). Исходя из симметрии p - и d -орбиталей и учитывая, что d_{xz} -орбитали атомов W второго слоя перекрыты в δ -связях с такими же орбиталями поверхностных атомов, наиболее вероятно перекрывание орбиталей атома O в мостиковой связи с d_{yz} -орбиталями атомов W второго слоя. Поскольку в объеме W нет вакантных d -орбиталей, то за счет отталкивания оставшейся неподеленной пары электронов атома O от заполненной d_{z^2} -орбитали атома W третьего слоя и полузаполненных d -орбиталей других атомов W вся молекула W_3O будет выталкиваться в направлении поверхности, реконструируя ее по модели Кэрролла и Мелмеда [17] (рис. 2,а). Из такой модели W_3O следует, что проникновение кислорода глубже второго слоя атомов W , так же как и других d^5 -элементов, невозможно. По-видимому, в работе [18] существование в объеме образцов субоксидов Cr_3O , Mo_3O и W_3O зафиксировано на границах зерен. Это с очевидностью следует из способов приготовления образцов и применяемых методов исследования. Смещение при образовании таких субоксидов отрицательного заряда в подложку и дополнительное разрыхление поверхности за счет ее реконструкции приводят в начальной стадии взаимодействия O с Mo (110) и W (110), пока еще не образовалось достаточного количества хемосорбированных молекул Mo_2O и W_2O , обладающих по сравнению с Mo_3O и W_3O повышенной энергией, к наблюдаемому уменьшению работы выхода на ~ 0.15 эВ. Эта модель также объясняет образование на Mo (110) именно структур $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 1)$ и на W (110) — $p(2 \times 1)$ (рис. 3,а,б), наблюдаемых при этом методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) (рис. 1,з,д) [2,11,17].

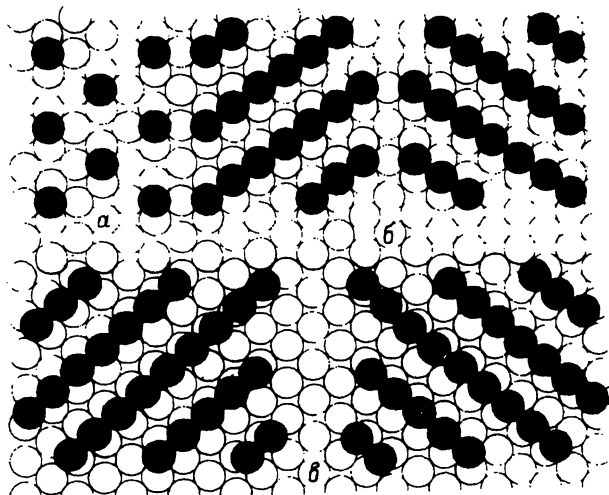


Рис. 3. Схема расположения центров в структурах. а — $c(2 \times 2)$, б — $p(2 \times 1)$ — два типа доменов, в — W_2O — два типа доменов (каждый 23 атом структуры совпадает с атомом подложки в направлении [13]).

Субоксиды d^3 - и d^4 -металлов. Примерно такой же процесс происходит и в начальной стадии взаимодействия O с элементами V группы — V, Nb и Ta. Но поскольку в объеме этих металлов есть вакантные d -орбитали, то там в отличие от W во втором слое атомов металла образуется вторая донорно-акцепторная связь на второй заполненной sp^3 -орбитали атома O и вакантной d -орбитали атома металла. В качестве примера на рис. 2, б приведена схема валентных связей в молекуле субоксида Nb₄O. Образование трех связей в объеме приводит к смещению в глубь подложки верхнего в этом субоксиде атома металла, т.е. происходит реконструкция поверхности с одновременной релаксацией части ее атомов. Это еще сильнее, чем в случае W и Mo, смещает отрицательный заряд в глубь подложки и приводит к еще большему понижению работы выхода. Например, для Nb₄O на Nb (110) оно достигает 0.7 эВ [2,3]. Так как в каждом слое у всех атомов Nb есть вакантные d -орбитали, то легко видеть, что молекулы субоксида могут образовываться и в объеме. Таким образом, эта модель легко объясняет хорошую растворимость кислорода в металлах V и тем более IV группы.

Оксид W₂O. Судя по схеме расположения рефлексов на картинах ДМЭ для структур $p(2 \times 1)$ -W₃O и W₂O (рис. 1, д, з), расположение рассеивающих центров в них примерно одинаково. Только половина плотноупакованных рядов атомов W, образующих структуру W₂O, повернута \sim на 14° в плоскости подложки относительно таких же рядов в W₃O (рис. 3, б, е). Кроме того, низкоэнергетические спектры упругорассеянных электронов (НЭСУРЭ), более других чувствительные к химическому состоянию поверхности, для этих двух структур являются наиболее близкими среди всех химических состояний O на W (рис. 4, кривые 4, 5, 8) [11]. Но пик при 6.3 эВ, соответствующий объемной связи W-O, в спектре УРЭ для W₂O (рис. 4, кривая 8) имеет меньшую интенсивность, чем такой же пик для W₃O (рис. 4, кривая 5). Это говорит о более сильном экранировании объемных состояний электронов в W₂O по сравнению с W₃O. Эти структуры также легко образуются и на самых распространенных дефектах монокристаллической поверхности — террасах, что подтверждается в таких случаях повышением интенсивности рефлексов на картинах ДМЭ лишь для одного из двух возможных для них типов доменов (рис. 1, д, з). Поэтому, исходя из указанных сходства и особенностей, можно легко предложить схему валентных связей в структуре W₂O. Исходя из стремления системы к минимуму энергии, следует предположить, что дополнительный кислород, адсорбированный при умеренных температурах на дне канавок, образованных плотноупакованными рядами атомов W в структуре $p(2 \times 1)$ -W₃O, при нагреве вступает в химическую реакцию с атомами W на дне этих канавок. Атомы же W в другой половине выступающих над поверхностью плотноупакованных рядов, как описано выше, заняты в химической связи в W₃O. Поэтому одна из заполненных sp^3 -орбиталей каждого атома дополнительного кислорода образует сильную линейную донорно-акцепторную σ -связь с вакантной d_{z^2} -орбиталью каждого атома W в плотноупакованных рядах на дне канавок, а две полузаполненные sp^3 -орбитали этого же атома кислорода — две боковые связи O-O с соседними в этом ряду такими же атомами O, осуществляя таким образом линейную полимеризацию. Последняя, образуя дальний порядок в верхних атомах O, также способствует понижению энергии

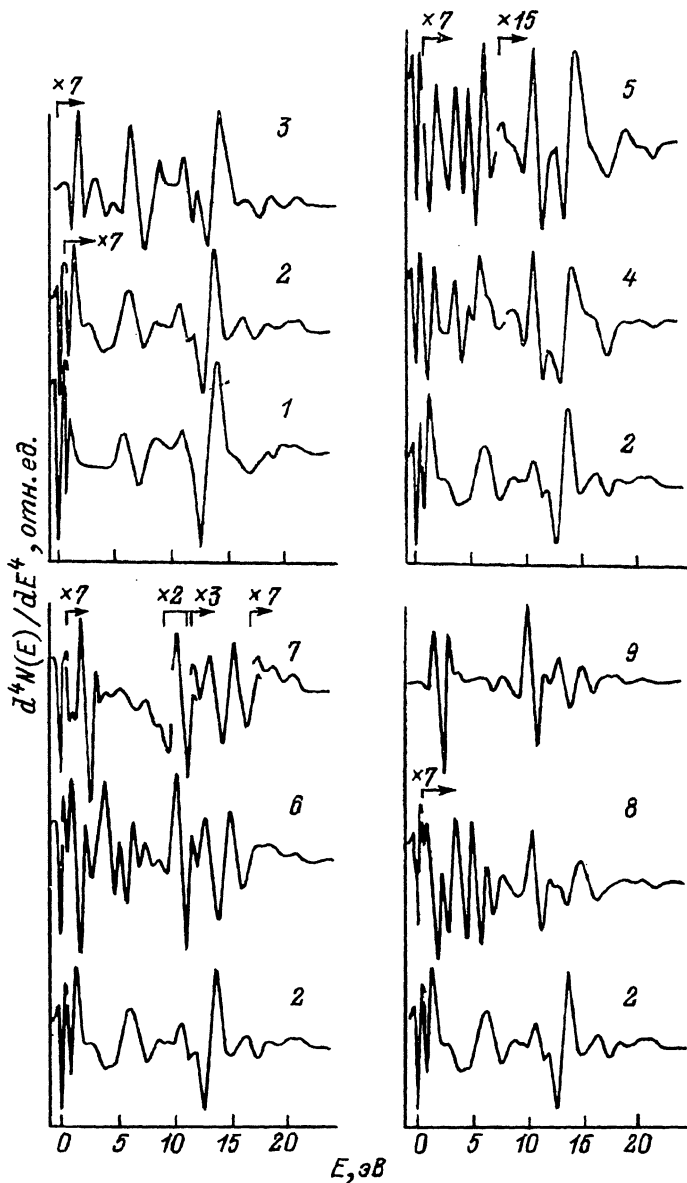


Рис. 4. Спектры УРЭ для системы W-O. 1 — бездефектные чистые участки, 2 — рабочие участки с преобладанием террас после очистки, 3 — участки с преобладанием объемных дефектов после очистки, 4 — бездефектная структура $p(2 \times 1)$, 5 — $p(2 \times 1)$ на террасах, 6 — $p(2 \times 2)$, 7 — $p(1 \times 1)$, 8 — W_2O , 9 — WO .

системы. Предложенная схема валентных связей приведена на рис. 5, а. Так как атомы W связаны еще и δ -связями, то из нее также следует, что произошло образование оксида W_2O ($W_3O + WO = W_4O_2 = (W_2O)_2$) с такой же поверхностной стехиометрией. Стремление к сохранению тетраэдрической конфигурации в молекулах соединений с O и кулоновское отталкивание второй неподеленной sp^3 -пары электронов до-

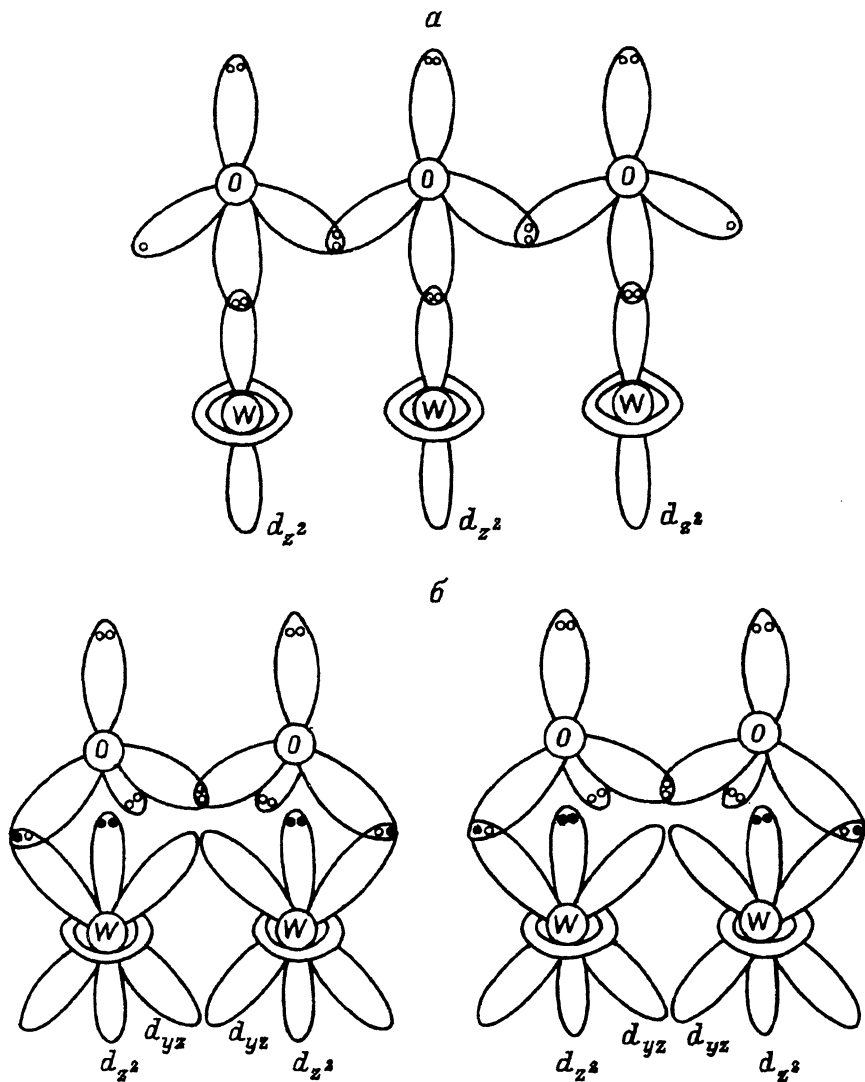


Рис. 5. Схема валентных связей в дополнительных рядах атомов кислорода на субоксиде W_3O .

a — при образовании оксида W_2O , *b* — при образовании оксида WO из W_2O .

полнительных атомов O от химических связей в расположенном рядом W_3O и приводят при образовании W_2O к наблюдаемому в ДМЭ повороту рядов атомов W в плоскости подложки. В пользу такой модели W_2O свидетельствуют и те факты, что на картине ДМЭ наблюдается повышенная интенсивность рефлексов в местах с координатами вблизи $(1/2, 1/2)$, как и для $p(2 \times 1)-W_3O$, после разрушения W_2O при прогреве наблюдаются структура $p(2 \times 1)-W_3O$ и резкое уменьшение $\Delta\varphi$ до нуля. Последнее говорит о десорбции почти всего дополнительного O с W_3O . Структура W_2O может в зависимости от условий получения существовать в интервале 925–1625 К [11]. При наилучшем развитии ($T = 1600$ К) ее $\Delta\varphi$ составляет всего 0.3 эВ.

О к с и д. WO. При $T > 800$ К структура $p(1 \times 1)$ (рис. 1, ж) переходит в структуру WO (рис. 1, u), аналогичную MoO [2], которая существует до 1475 К. При адсорбции O на нагретом кристалле она существует в интервале $T_{\text{адс}} = 700-1425$ К. При этом $\Delta\varphi$ находится в интервале 1.35–0.85 эВ. Уже из величины $\Delta\varphi$ следует, что в этой структуре много верхнего O. Это же следует и из сравнения спектров УРЭ для W_3O , W_2O и WO (рис. 4, кривые 5, 8, 9). На кривой 9 видно, что состояния с сильными связями, энергия которых превышает 3.5 эВ, сильно экранированы.

С учетом модели валентных связей для W_2O становится понятной и модель этих связей для WO (рис. 5, б), образуемому на W_2O . Дополнительная к пленке W_2O половина монослоя O может в этом случае реагировать только с верхними атомами W в существующем уже W_3O , так как другие атомы W на поверхности связаны в W_2O . Учитывая, что d_{z^2} -орбитали в W_3O заняты в донорно-акцепторной связи, следует полагать, что в этом случае существует единственная возможность для связи O с W — образование димеров W_2O_2 за счет перекрывания d_{yz} -орбиталей атома W с полузаполненной sp^3 -орбиталью атома O и перекрывание второй такой же sp^3 -орбитали этого атома O с подобной орбиталью соседнего атома O. Образование линейного полимера на связях O–O невыгодно из-за того, что связь его с атомами W станет тогда поляризационной, что не подтверждается хорошей термоустойчивостью WO (1475 К). Потенциальный рельеф для димеров задается теми же промежуточными рядами атомов O с сильной σ -связью, что и в W_2O , т.е. получается пленка с поверхностной стехиометрией WO. Из такой модели следует, что из-за разного по энергии характера связи O с поверхностными плотноупакованными рядами атомов W, половина которых находится еще и в химической связи в субоксиде W_3O , при нагреве десорбция O должна происходить в две стадии. Сначала должен десорбироваться кислород с рядов атомов W в W_3O и образоваться структура W_2O , а затем — кислород с другой половины рядов с образованием структуры $p(2 \times 1)$ - W_3O . Именно этот процесс и наблюдается в эксперименте при 1475 и 1625 К.

Двойные пленки кислорода и цезия на W (110)

Выше учитывалось, что оптимальными кислородными структурами для Cs на коллекторе ТЭП в случае Mo (110) (элемента VI группы) и Nb (110) (элемента V группы) являются их субоксиды соответственно Mo_3O и Nb_2O [4]. При этом их структуры перестраиваются цезием в другие — в ГПУ на Mo и в структуру типа NbO_2 на Nb. В этих случаях достигаются минимальная работа выхода (1.1–1.2 эВ) и максимальная термоустойчивость пленок.

При адсорбции же Cs на W_3O последний не перестраивается, его структура $p(2 \times 1)$ лишь достраивается цезием до $p(1 \times 1)$ (рис. 1, д, ж), в особенности если на $p(2 \times 1)$ есть дополнительный O. При абсолютной аналогичности структур Mo_3O и W_3O это связано скорее всего с более сильными δ -связями W–W, приводящими, в частности, к более высокой температуре плавления W. Оптимальной же для Cs на W является пленка W_2O . При адсорбции Cs он повторяет ее структуру вплоть до получения φ_{min} [7]. Более того, структуры с большим количеством слабо связанного в верхнем слое O, например $p(1 \times 1)$ и WO,

также переводятся цезием в структуру типа W_2O . Поэтому, исходя из невозможности перестройки цезием W_3O , становится понятным, почему оптимальной для Cs оказывается именно структура типа W_2O . Известно, что если металлическая подложка имеет φ больше потенциала ионизации Cs (3.89 эВ), то при попадании атома Cs на нее происходит его автоионизация, в результате которой $6s$ -электрон переходит в подложку. Поэтому с учетом электронного строения пленки W_2O можно легко понять и электронное строение оптимальной системы W_2O-Cs . Вполне естественно предположить образование дополнительно к уже имеющейся в W_2O еще одной донорно-акцепторной σ -связи за счет вакантной $6s$ -орбитали иона Cs^+ и оставшейся в W_2O неподеленной пары электронов атома O. Максимально возможная насыщенность связей в такой пленке при наличии к тому же у одного атома O двух сильных σ -связей O-W и O-Cs и расположение ее на пониженном потенциальном рельефе в канавках между рядами атомов W в W_3O , также входящем в эту систему, приводят к максимальной термоустойчивости этой пленки $W_3O + WO + Cs = Cs(W_2O)_2$ среди всех других в системе W (110)-O-Cs. При прогреве ее φ_{min} в случае статической адсорбции сохраняется до 600 К, тогда как для других пленок в этой системе температура для φ_{min} на 50–100 К ниже. В случае же оптимальной системы Nb(110)-O-Cs, т.е. Nb₄O-Cs, температура сохранения φ_{min} также на 50 К ниже. Из всех известных систем Me-O-Cs $T = 600$ К для φ_{min} в системе W (110)-O-Cs является в настоящее время наиболее высокой.

Из всех известных оптимальных Cs структур O на металлах структура W_2O для условий коллектора ТЭП является наиболее подходящей, исходя хотя бы из указанного выше температурного интервала ее существования, т.е., однажды полученная, она может сохраняться сколь угодно долго. Возникает лишь вопрос о сохранении ее при массопереносе материала W-эмиттера на коллектор. Однако из-за отсутствия в объеме W вакантных d -орбиталей, от которых, как уже известно, зависит растворимость кислорода в решетке W, кислород в решетке W невозможно замуровать. В самом деле, при попадании на подложку дополнительного W слабая мостиковая связь во втором слое атомов W в W_3O , входящем в W_2O , должна разорваться и O продиффундирует к поверхности в новый второй слой для образования сильной донорно-акцепторной σ -связи с новым верхним атомом W, т.е. пленка W_2O при массопереносе на нее W должна самовосстанавливаться. Безусловно, необходимо произвести экспериментальную проверку этого предположения с помощью методов фундаментальных исследований, например сочетания ДМЭ и НЭСURЭ [3].

Температура $T = 600$ К для оптимальной пленки Me-O-Cs, являясь в настоящее время наиболее высокой, для коллектора ТЭП является все же низкой. Однако не следует забывать, что ТЭП работает при довольно высоких для статической адсорбции давлениях паров Cs и при высоких температурах коллектора даже при статическом коэффициенте прилипания, равном нулю, при динамической адсорбции время жизни атома на поверхности коллектора не будет равным нулю. И при всех прочих равных условиях для наиболее высокой температуры сохранения статической φ_{min} это время жизни будет самым большим. Это позволяет снизить давление паров Cs в МЭЗ и тем самым уменьшить дуговые потери.

Как показали результаты последних исследований, реальную поверхность монокристалла, как бы тщательно она не приготавливалась, практически невозможно в вакууме покрыть сплошной пленкой однородного химического соединения [3,5-7,11], в том числе и двойными пленками O-Cs. Это связано с дефектностью рельефа поверхности, так как для образования на поверхности твердого тела химического соединения с минимальной поверхностной энергией, к которой стремится система, требуется определенное взаимное расположение атомов подложки, т.е. все образующиеся на поверхности пленки соединений оказываются островковыми. Но как раз это для случая применения систем Me-O-Cs в фотоэлектронике и ТЭП является положительным эффектом. Дело в том, что диэлектрическая по своей природе идеальная дипольная пленка Me-O-Cs, будучи сплошной, во-первых, не приведет к низкой работе выхода и, во-вторых, будет препятствовать работе поверхности как коллектора электронов. Низкая же работа выхода этих пленок объясняется сильным изгибом зон на границе островков дипольной пленки O-Cs с металлом, не покрытым ею, или другим адсорбатом. Недавно уже проведены некоторые исследования по выбору рельефа поверхности монокристалла W с оптимальной дефектностью, где показано, что самый распространенный дефект монокристаллов — террасы, образуя разрывы в пленках, тем не менее обладают лишь несколько худшими по сравнению с совершенными участками монокристалла адсорбционными свойствами [7]. В связи с этим представляется, что газофазная технология нанесения вольфрамовых покрытий путем пиролиза гексафторидов или гексахлоридов вольфрама, дающая на получаемой поверхности преимущественный выход плотноупакованных граней вольфрама, может оказаться весьма полезной и для изготовления коллекторов ТЭП.

Таким образом, высокая температура существования оптимального для цезия химического состояния кислорода на вольфраме и способность этого состояния к самовосстановлению при напылении на него вольфрама позволяют сделать заключение, что при условии очистки в вакууме от вредных загрязнений в настоящее время вольфрам может стать идеальным коллектором термоэмиссионного преобразователя.

Список литературы

- [1] Swanson L.W., Strayer R.W. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 2421.
- [2] Зыков Б.М., Иконников Д.С., Цакая В.К. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 1. С. 274. 1975. Т. 17. Вып. 12. С. 3562. 1977. Т. 19. Вып. 12. С. 3672.
- [3] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цакая В.К. // Поверхность. 1987. № 9. С. 76. Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 123.
- [4] Зыков Б.М., Цакая В.К. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С. 1700. 1980. Т. 50. Вып. 8. С. 1771.
- [5] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цакая В.К. // Поверхность. 1990. № 6. С. 48.
- [6] Зыков Б.М., Сабельников А.М. // Поверхность. 1990. № 9. С. 22.
- [7] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 125.
- [8] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цакая В.К. и др. // Поверхность. 1983. № 4. С. 65.
- [9] Becker J.A., Becker E.J., Brandes R.G. // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. P. 411.
- [10] Колот В.Я., Татусь В.М., Водолажченко В.В. и др. // ЖТФ. 1972. Т. 42. Вып. 1. С. 144.
- [11] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 71.
- [12] Stern R.M. // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 5. N 11. P. 218.

- [13] Зыков Б.М., Иконников Д.С., Цтакая В.К. // Физ. металлов и металловед. 1979. Т. 47. Вып. 2. С. 336.
- [14] Зыков Б.М., Цтакая В.К., Ярыгин В.И. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 4. С. 759.
- [15] Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
- [16] Avery N.R. // Surf. Sci. 1972. Vol. 33. P. 107. 1974. Vol. 41. P. 533.
- [17] Carol J.J., Melmed A.J. // Surf. Sci. 1969. Vol. 16: P. 251.
- [18] Корнилов И.И., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967. 256 с.
-