

05;11;12

**ВКЛАД “КИСЛОРОДНОГО ЭФФЕКТА”
В ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛЬФРАМОВЫХ
ЭМИТТЕРОВ ТЕРМОЭМИССИОННЫХ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ**

© *В.П.Кобяков*

Институт структурной макрокинетики РАН,
142432 Черногловка, Московская область, Россия
(Поступило в Редакцию 27 марта 1995 г.)

Рассмотрен новый способ введения кислорода в ТЭП, связанный с использованием кислородсодержащего монокристаллического вольфрама в качестве эмиттерного материала. В отличие от ранее применявшихся “внешних” по отношению к эмиттеру кислородных источников эмиттер с “внутренним” кислородным источником характеризуется существенно нелинейным ходом температурной зависимости работы выхода. Стабилизация работы выхода грани (110) кислородсодержащего вольфрама имеет место при температурах выше 2000 К на уровне 5.6–5.8 эВ. Даются предположительные объяснения наблюдаемым закономерностям.

1. В 1966 г. Леб и Китрилакис впервые сообщили о значительном улучшении характеристик термоэмиссионного преобразователя (ТЭП) при попадании кислорода в межэлектродное пространство. Вскоре стало ясно [1], что высокотемпературная адсорбция кислорода на поверхности вольфрамового эмиттера способствует увеличению коэффициента прилипания цезия на вольфраме, а стало быть, снижению барьерного индекса ТЭП [2]. В связи с этим рассматривались различные варианты реализации идеи ТЭП с кислородной добавкой. В частности, сообщалось о создании ТЭП с кислородно-цезиевым резервуаром [2,3]. Особенно много исследований было посвящено разработке ТЭП с кислородсодержащим коллектором. В этом случае ожидалось наряду с усилением адсорбции цезия на эмиттере снижение работы выхода коллектора. В [4,5] на коллектор напылялся слой молибдена, содержащий оксид молибдена, в [6] на коллекторе тем или иным способом формировался слой оксида вольфрама, в [7–9] в качестве коллекторов использовались соответственно кислородсодержащие ниобий, титан,

цирконий. Во всех случаях были получены достаточно близкие результаты, свидетельствующие о повышении выходной мощности ТЭП на 50–70% в течение времени испытаний вплоть до нескольких тысяч часов.

В данной работе рассматривается новый вариант введения кислорода в ТЭП путем использования в качестве эмиттерного материала кислородсодержащего монокристаллического вольфрама, обсуждается вклад “кислородного эффекта” в термоэмиссионные характеристики таких эмиттеров.

2. Все предлагавшиеся ранее варианты введения кислорода в ТЭП по отношению к эмиттеру можно назвать “внешними” источниками кислорода. В наших работах [10] впервые предложено использовать “внутренний” источник кислорода, интегрированный с материалом эмиттера, в нашем случае с монокристаллическим вольфрамом. Эта идея родилась на стыке нескольких направлений исследования проблемы вольфрамовых эмиттеров: технологических разработок газофазной кристаллизации вольфрама, в частности эпитаксиальной кристаллизации монокристаллического вольфрама [11], изучения поверхностных состояний эмиссионных свойств вольфрама в системе W(110)–O [12,13], исследования экспериментальных ТЭП с кислородсодержащими электродами. В результате такого синтеза было найдено технологическое решение совершенно, казалось бы, нерешаемой задачи — введение кислорода в объем монокристаллического вольфрама.

Исследовались трубчатые шестигранные монокристаллические вольфрамовые эмиттеры (либо их фрагменты), полученные с помощью газофазной хлоридной технологии, объединяющей возможность введения кислорода в объем кристаллизующегося слоя и достижение естественного самоограничения последнего плоскостями (110) [11]. Во всех случаях, кроме особо оговоренных, измерение эффективной работы выхода производилось методом полного тока в интервале температур 1600–2400 К с контролем вакуумных условий в интервале давлений 10^{-5} – 10^{-8} Па. Суммарное содержание кислорода в вольфраме определялось методом активации быстрыми нейтронами.¹

3. Температурные зависимости работы выхода образцов представлены на рис. 1–3. Характерными особенностями образцов с повышенным содержанием кислорода является существенная “деформация” температурной зависимости работы выхода и аномально высокий уровень работы выхода при высоких температурах. Как правило, для монокристаллического вольфрама, содержащего более $5 \cdot 10^{-4}$ мас.% кислорода, наблюдается существенно нелинейная зависимость $\varphi = f(T)$, совершенно не похожая на аналогичную зависимость для “бескислородного” вольфрама (рис. 2, кривые 3, 7). Характерным для кислородсодержащего монокристаллического вольфрама является наличие на зависимости $\varphi = f(T)$ двух плато: первое — при температурах 1600–1700 К, второе — при температурах выше 2000 К. Таким образом, “кислородный эффект” от “внутреннего” источника кислорода можно качественно характеризовать видом политерма работы выхода.

¹ Измерения выполнены А.М. Сиренко (Сухумский физико-технический институт).

На рис. 1 представлена кривой 1 политерма работы выхода поверхности шестигранного трубчатого кристалла вольфрама с огранкой плоскостями (110). Вакуумные условия измерений в данном случае (остаточное давление около 10^{-5} Па) были близкими к реальным вакуумным условиям в работающем ТЭП. Можно видеть, что высокотемпературное плато на кривой 1 соответствует уровню работы выхода почти 5.8 эВ. Всякие сомнения в том, связан ли этот эффект с поверхностью кристалла либо с его объемом, отпадают, так как после обточки шестигранника “на цилиндр” “кислородный эффект” не исчезает, если измерения производятся в тех же вакуумных условиях.

Влияние окружающих вакуумных условий оказалось весьма значительным. На рис. 2 приведены политермы работы выхода для фраг-

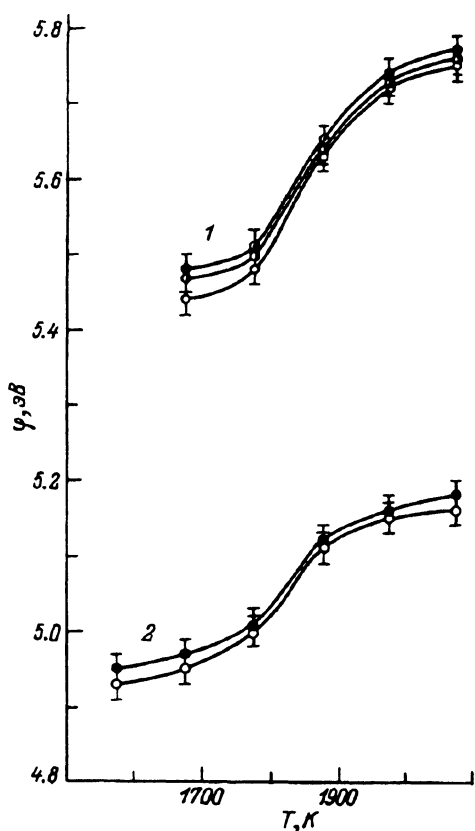


Рис. 1. Политермы работы выхода полученных по газофазной технологии трубчатых эпитаксиальных кристаллов W[111] с естественной огранкой плоскостями (110)

1 — после выращивания, 2 — после обточки “на цилиндр” и электрополировки.

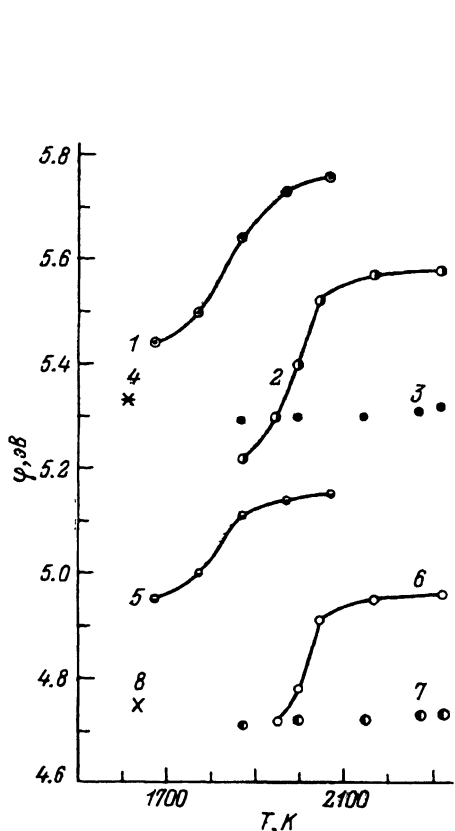


Рис. 2. Политермы работы выхода фрагментов трубчатых кристаллов W[111] с огранкой плоскостями (hkl).

1-8 — эпитаксиальные газофазные кислородсодержащие кристаллы W с естественной огранкой; 3, 7 — “бескислородные” кристаллы электронно-лучевой зонной плавки с искусственной огранкой; 1-4 — огранка плоскостями (110); 5-8 — огранка плоскостями (211); 15 — $P_{ост} < 10^{-4}$ Па; 2, 3, 6, 7 — $P_{ост} < 10^{-6}$ Па; 4, 8 — $P_{ост} < 10^{-8}$ Па.

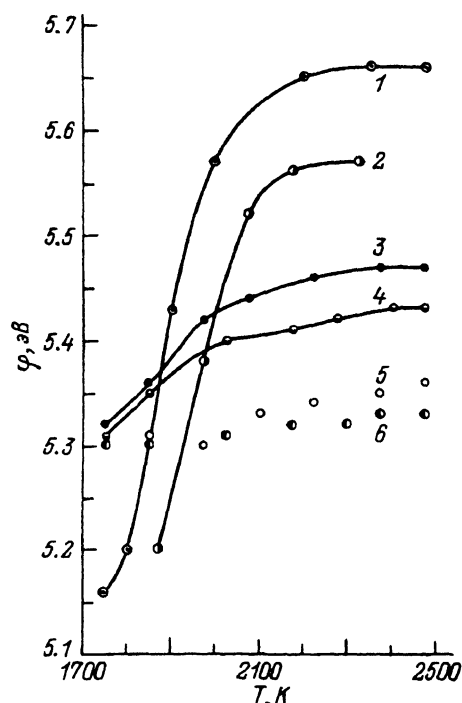


Рис. 3. Политермы работы выхода фрагмента трубчатого эпитаксиального кислородсодержащего кристалла $W[111]$ с естественной огранкой плоскостями (110) до (1) и после отжига в "водородном" вакууме ($P_H = 5 \cdot 10^{-4}$ Па, $T = 1770$ К) в течение 1.0 (2), 2.0 (3), 8.0 (4), 15.0 (5), 25.0 ч (6).

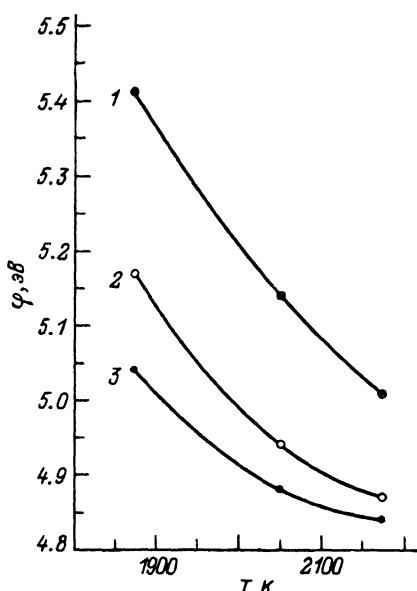


Рис. 4. Политермы работы выхода грани (110) "бескислородного" вольфрама электронно-лучевой зонной плавки при различных парциальных давлениях кислорода из "внешнего" источника по данным [6].
1 — 10^{-4} , 2 — 10^{-5} , 3 — 10^{-6} Па.

ментов монокристаллических трубчатых вольфрамовых образцов, полученных по различным технологиям. При очень хороших вакуумных условиях (остаточное давление около 10^{-8} Па) и больших скоростях откачки,² а также при сравнительно низкой температуре измерений (эти измерения были выполнены методом контактной разности потенциалов) достигаются табличные значения работы выхода. Точка 4 на рис. 2 соответствует $\varphi = 5.35$ эВ для грани $W(110)$, а точка 8 соответствует $\varphi = 4.74$ эВ для грани $W(211)$. Надо полагать, что при таких условиях измерений диффузия кислорода из объема кристалла не успевает пополнять кислородное покрытие поверхности и происходит высокая очистка последней при данных условиях обезгаживания и откачки. Во всех других случаях наблюдается "кислородный эффект" (кроме кривых 3 и 7 для "бескислородных" кристаллов электронно-лучевой плавки). Этот эффект тем значительнее, чем выше давление остаточных газов в системе в исследованных пределах.

² Измерения выполнены Р.В. Саввовым и В.И. Ярыгиным (Физико-технический институт, Обнинск).

На рис. 3 приведены результаты, полученные Корюкиным и Обрезуновым³ на фрагментах грани (110) “кислородсодержащего” вольфрама с помощью термоэмиссионного микроскопа при остаточном давлении 10^{-6} – 10^{-7} Па. Кривые 1–3 получены по ходу отжига образца в “водородном” вакууме. Можно видеть, что постепенно низкотемпературная часть зависимости поднимается, а высокотемпературная опускается. В итоге после 15 ч прогрева политерма становится практически линейной с уровнем $\varphi = 5.3$ эВ и с температурным коэффициентом $+5 \cdot 10^{-5}$ эВ/К, что соответствует чистой грани W(110).

4. Следует отметить два важных обстоятельства. Во-первых, если обратиться к данным литературы для “бескислородных” кристаллов вольфрама, полученных как методом электронно-лучевой зонной плавки [6], так и газофазным методом [14], то адсорбированный на грани W(110) из “внешнего” источника кислород в значительной мере десорбируется при температурах обезгаживания выше 1900 К. Политермы работы выхода такого вольфрама при различных парциальных давлениях кислорода “внешний” источник) построены на рис. 4 по данным работы [6]. Эти убывающие температурные зависимости принципиально отличаются от зависимостей на рис. 1–3, хотя они также демонстрируют наличие “кислородного эффекта”. В отличие от обнаруженного нами эффекта здесь работает только фактор повышения работы выхода поверхности вольфрама в присутствии кислорода, деформации же температурной зависимости работы выхода не наблюдается. В этом случае следует говорить о “кислородном эффекте от внешнего источника”.

Во-вторых, наблюдается стабилизация (слегка наклонные плато на рис. 1–3) аномально высоких значений работы выхода грани W(110) на уровне $\varphi = 5.6$ – 5.8 эВ при температурах выше 2000–2100 К.

Можно полагать, что отмеченные выше особенности связаны с присутствием в объеме кристалла вольфрама повышенного количества кислорода, захваченного осадком вольфрама из адсорбционного слоя на фронте кристаллизации [11]. При термоэмиссионных измерениях, которые выполняются при высоких температурах, кислород из объема вольфрама выходит на поверхность, вызывая существенное изменение ее эмиссионных свойств (“кислородный эффект”). Однако следует провести различие между “кислородным эффектом от внешнего источника” (см. выше) и “кислородным эффектом от внутреннего источника”. В последнем случае не только существенно повышается работа выхода, а и “деформируется” температурная зависимость работы выхода. Существование нулевых плато на “деформированных” зависимостях $\varphi = f(T)$, вероятно, связано с установлением неких стационарных состояний на поверхности исследуемых кристаллов вольфрама. Эти стационарные состояния, вероятно, обусловлены как характером связи кислорода на поверхности вольфрама, так и интенсивностью потоков кислорода из газовой фазы и из объема кристалла на его поверхность и с поверхности в газовую фазу. Каждый из этих факторов по-разному связан с температурными условиями эксперимента, и это может быть причиной существования не единственного стационарного состояния поверхности вольфрама, а стало быть, и не единственного плато на кривых $\varphi = f(T)$, как это было показано в данной работе.

³ Российский научный центр, Курчатовский институт.

Автор благодарен И.В. Басилая, В.А. Корюкину, В.П. Обрезумову, А.М. Сиренко, В.И. Ярыгину, чьей помощью он пользовался на разных этапах выполнения работы.

Список литературы

- [1] *Smith T.* // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 43. N 7. P. 2964–2970.
- [2] *Morris F.* Proc. of 12th Intersociety Energy Conf. Engineering Conf. Washington, 1977. N 779257. P. 1540–1547.
- [3] *Гвердцители И.Г., Менабде Н.Е., Цхакая В.К. и др.* // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 8. С. 1771–1772.
- [4] *Ernst D.M.* // IEEE IX Conf. Rec. Thermion. Convers. Specialist. New York, 1970. P. 492–497.
- [5] *Dunley Y., Matsuda S., Poirier V.* // 3rd Intern. Conf. on Thermionic Electr. Power Generation, Yulich (FRG), 1972. Session F-45.
- [6] *Lieb D., Rufeh F.* // 3rd Intern. Conf. on Thermionic Electr. Power Generation, Yulich (FRG), 1972. Session F-46.
- [7] *Гвердцители И.Г., Менабде Н.Е., Цхакая В.К. и др.* // Термоэмиссионное преобразование тепловой энергии в электрическую. Обнинск, 1980. С. 160–170.
- [8] *Цхакая В.К., Ярыгин В.И.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 5. С. 957–962.
- [9] *Цхакая В.К., Ярыгин В.И., Чилингаришвили* // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 5. С. 935–941.
- [10] *Кобяков В.П.* // Тез. докл. II Междунар. конф. “Ядерная энергетика в космосе”. Ч.1. Сухуми, 1991. С. 38–39.
- [11] *Кобяков В.П.* // Кристаллография. В печати.
- [12] *Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И.* // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 71–80.
- [13] *Кобяков В.П., Заславский С.А.* // Высокочистые вещества. 1989. № 5. С. 75–82.
- [14] *Каретников Д.В., Корюкин В.А., Обрезумов В.П.* // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы. М.: Наука, 1987. С. 154–158.