

10;11;12

Состав примесей и очистка цилиндрической поверхности газофазного поликристаллического вольфрама

© А.В. Браварец, Б.М. Зыков, В.Н. Зыкова, В.Н. Лебедев, Ю.К. Удовиченко

Сухумский физико-технический институт АН Абхазии,
384914 Сухуми, Абхазия

(Поступило в Редакцию 18 сентября 2001 г.)

Методами вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) определены состав приповерхностных и поверхностных примесей цилиндрической поверхности газофазного поликристаллического покрытия W на сплаве Nb + 1% Zr, применяемого в качестве материала коллектора термоэмиссионных преобразователей (ТЭП) тепловой энергии в электрическую в космических ядерных энергетических установках. Проведено сравнение с составом примесей плоскопараллельного достаточно совершенного монокристалла W (110) как эталона. На всех стадиях травления поверхности пучками ионов He⁺ и Ar⁺ покрытие загрязнено сильнее эталона. При первом же прогреве в вакууме до 1625 К удаляются все примеси, кроме углерода, кислорода и ниобия, не удаляемых прогревом вплоть до 2075 К. Показано, что ниобий диффундирует к поверхности сквозь W покрытие толщиной 30 мкм. Отмечается сильное распыление материала при температурах выше 1925 К. После проведения 50 циклов специального окисления содержание углерода в покрытии значительно уменьшено, но последующие 25 циклов к дальнейшему уменьшению уже не приводят. Исходя из невозможности удаления с поверхности при 1925–2075 К кислорода сделан вывод о наличии на ней высокотемпературного субоксида Nb₂W₂O. Для улучшения адсорбционных свойств по отношению к O–Cs пленке даны рекомендации по повышению чистоты W покрытия при его получении.

Введение

Элементарный состав и химическое состояние поверхности электродов термоэмиссионного преобразователя (ТЭП) тепловой энергии в электрическую оказывают большое влияние на его выходные характеристики. Известно, что среди возможных неметаллических примесей на поверхности электродов (в особенности коллектора) ТЭП с цезиевым наполнением в рабочих условиях может быть только кислород [1]. Самыми же вредными примесями на поверхности электродов в эмиссионной электронике вообще являются углерод и сера [2]. Например, наличие на Mo(110) карбидов MoC или Mo₂C приводит к увеличению работы выхода с цезием минимум на 0,9 eV, а в случае CO с цезием — на 1,63 eV [2]. Но если серой не загрязнен объем материала и последний допускает прогрев до 1650–1850 К, то она может быть удалена с поверхности простым прогревом в вакууме. Углерод же с переходных металлов, не растворяющих кислород в объемной кристаллической решетке, например с Cr, Mo, W, Re и др., простым прогревом не удаляется. Это связано с тем, что температура сублимации карбидов, обычно образуемых при нагреве углеродом с материалом подложки, превышает температуры плавления этих металлов. Поэтому для удаления C из приповерхностных слоев материала приходится принимать специальные меры, например окисление, прогрев в водороде или ионную бомбардировку обычно ионами инертных газов, чаще всего Ar⁺. Но и это не всегда может привести к полной очистке поверхности от C, если только им загрязнен объем материала, из которого он диффундирует к поверхности при нагреве, часто накапливаясь на ней в концентрации, значительно

превышающей объемную (так называемая сегрегация). Поэтому во избежание последнего при изготовлении материала и электродов из него следует применять как можно более чистое сырье, строго соблюдать правила гигиены и не применять средства откачки, содержащие углеводороды.

Поскольку в настоящее время в качестве материала коллектора ТЭП все чаще применяется поликристаллическое W покрытие толщиной 30–40 мкм на сплаве Nb + 1% Zr, то определение состава его приповерхностных и поверхностных примесей так же, как и разработка методов очистки от них поверхности электродов, становятся актуальными, так как позволяют усовершенствовать технологию изготовления электродов для повышения их чистоты и тем самым добиться повышения эффективности ТЭП.

Методы исследования

Три образца размером 10 × 10 мм вырезались алмазным инструментом с соблюдением правил вакуумной гигиены из визуально наименее дефектной части цилиндрического коллекторного пакета. Во вторично-ионном масс-спектрометре (ВИМС) типа MS 7201 M устанавливались два образца W покрытия и образец сравнения (эталон) — плоскопараллельный монокристалл W (110). Образец сравнения, идентичный применявшемуся в работе [3], приготавливался согласно требованиям, предъявляемым к образцам при структурных исследованиях поверхности методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Эти требования заключались в выборе монокристаллического материала с малыми

дефектностью и содержанием примесей в объеме, ориентировании рабочей поверхности параллельно выбранной грани с точностью не хуже 30 угловых минут, в проведении электрополировки для удаления слоев, разрушенных при механической шлифовке и полировке. Содержание примесей в эталоне на глубине 15–20 μm , определенное ранее методом ВИМС в приборе IMS-3F CAMECA, составляло (ppm): Н — 20, С — 50, О — 20, Na — 300, Al — 0.7, Si — 3.7, К — 100, Са — 0.6, Ti — 0.2, Ni — 1.5, Cu — 0.8, Мо — 0.01 и Та — 3. Перед установкой в прибор все образцы промывались в хлористом метиле для удаления жировых загрязнений и в кипящей дистиллированной воде для удаления солевых. Прогрев образцов в МС 7201 М не предусмотрен. Масс-спектрометр заранее настраивался на образце из какого-либо другого материала, обычно Мо (возможна установка шести образцов). Затем под ионную пушку, работающую на He, вводился исследуемый образец и сразу же записывался масс-спектр. Таким образом при определении исходных загрязнений стравливание поверхности ионным пучком сводилось к минимуму.

При работе с He^+ и Ar^+ ионными пучками исследовалось также распределение примесей по поверхности образцов. Для этого путем изменения в основном потенциалов образцов и фокусирующего электрода ионной пушки производилось перемещение зондирующего пучка ионов по поверхности образца без изменения его положения в держателе. Максимальная величина смещения ионного пятна на образце могла достигать половины его диаметра ($\sim 2\text{ mm}$). При этом одновременно производилась настройка прибора на максимальную интенсивность пика какой-либо выбранной примеси. В полученном таким образом масс-спектре затем сравнивались интенсивности этой и всех остальных примесей, в особенности по отношению к W.

Давление остаточных газов при записи спектров составляло не более $5 \cdot 10^{-6}$ Па, а рабочего газа — $12 \cdot 10^{-2}$ Па. Средства откачки не содержали углеводородов. Ток ионного пучка составлял 5–20 μA , площадь ионного пятна на образце $\sim 0.1\text{ cm}^2$, энергия ионов He^+ или Ar^+ — 4 keV, а угол падения пучка на образец — 50° . В качестве рабочих газов применялись He и Ar особой чистоты. Время выдержки образцов под ионным пучком с учетом записи спектра обычно составляло $\sim 20\text{ min}$. Максимальная же экспозиция под Ar^+ пучком могла составлять до 4 h. Вначале записывались He^+ спектры, а затем Ar^+ . Отношение коэффициентов распыления Ar^+/He^+ составляет 60 [4].

Один из образцов W покрытия, не экспонировавшийся в ВИМС, устанавливался в универсальном электронном спектрометре (УЭС) оригинальной конструкции, позволяющим для определения химического состава поверхности применять метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС). В УЭС уже образец мог прогреваться до любой желаемой температуры излучением от нагревателя или электронной бомбардировкой его нерабочей стороны.

Вакуум в рабочих условиях составлял $\sim 10^{-8}$ Па. Энергия первичных электронов E_0 в ЭОС составляла 1200–1400 eV, а напряжение модуляции — 2.5–3 V. Ток пучка на образце в зависимости от степени его чистоты составлял 40–80 μA . Диаметр пучка электронов на образце составлял $\sim 3\text{ mm}$, а угол его падения на образец — 20° . В приборе применен четырехсеточный анализатор энергии электронов тормозящего поля оригинальной конструкции [5]. Оже-спектры записывались в виде первой производной кривой распределения вторичных электронов по энергиям после прогрева образца в интервале 300–2075 K.

В режиме очистки поверхности образца от загрязнений углеродом его окислением парциальное давление кислорода P_{O} составляло $5 \cdot 10^{-5}$ Па, время окисления при T образца 1100 K 2 min, а последующей вспышки для удаления оксидов металла при $T = 1900\text{ K}$ — 1 min без снижения P_{O} . Источник спектрально чистого атомарного кислорода описан в [6]. Во время обезгаживания прибора при 625 K образец не прогревался, чтобы затем иметь возможности определения исходного состава примесей и изучения кинетики изменения состава примесей с температурой.

Состав приповерхностных примесей

По результатам исследований в ВИМС установлено, что примеси, которым соответствуют наиболее интенсивные пики в масс-спектрах (Na, Al, K, Ca, Cr), распределены по поверхности неравномерно (рис. 1). Такие же примеси, как H_2O , C, Si, Ge и Fe, распределены более или менее равномерно. Кроме того, несколько выше уровня фона регистрируются пики S, Cl, Ni, Sc, Cu, Zn, Ag и Pd. Отмечается и содержание оксидов многих из перечисленных примесей. В особенности интенсивными являются пики оксидов W: WO и WO_2 . Совместно с WO регистрируется и WOH, связанный, скорее всего, с разложением воды под ионным пучком. Кроме того, есть и слабый пик карбида WC. Наличие интенсивных пиков WO при слабом пике O, с одной стороны, свидетельствует о том, что W на поверхности значительно окислен, а с другой стороны, что O в газофазном W растворен слабо. Для пиков же C и WC наблюдается противоположная картина. В W также присутствуют примеси Ta и Re, сопутствующие ему и в природе.

В начале исследований при работе с He^+ пучком регистрируются довольно сильные пики H_2O и F. Первый объясняется условиями очистки образцов перед их установкой в прибор и отсутствием возможности их прогрева, а второй — скорее всего, особенностями технологии газофазного осаждения W. Однако при дальнейшей работе с Ar^+ пучками F из спектров быстро исчезает, а пик H_2O значительно уменьшается. Следовательно, эти примеси концентрируются в основном вблизи поверхности. Примеси же Cr и Fe, напротив, концентрируются в глубоких слоях покрытия, так как соответствующие

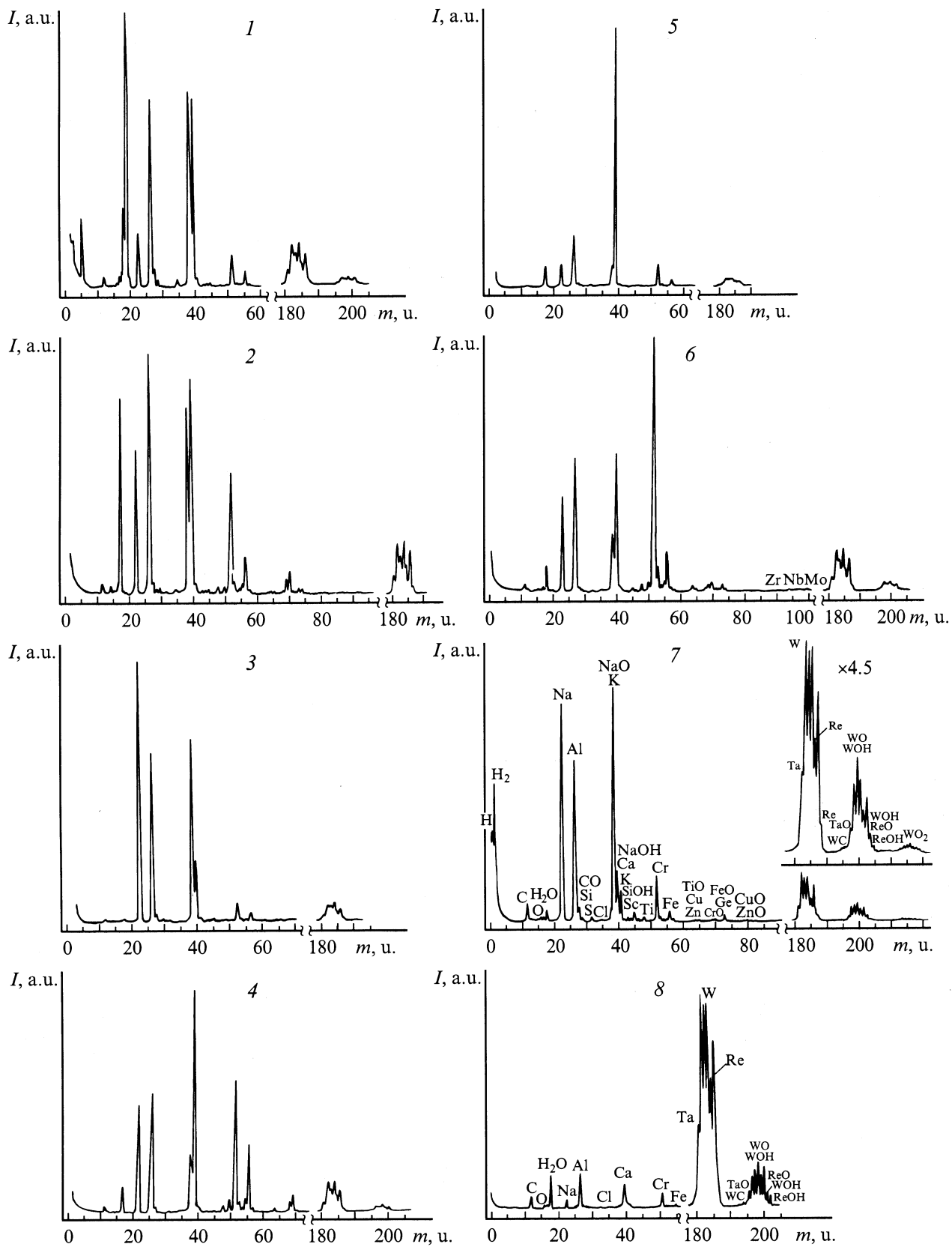


Рис. 1. Масс-спектры W покрытия на сплаве Nb + 1%Zr. Участки, максимально загрязненные: 1 — фтором, 2 — водой и калием, 3 — натрием, 4 — алюминием, 5 — кальцием, 6 — хромом, 7 — наиболее чистый участок, 8 — поверхность эталона W (110).

им интенсивные пики в спектрах появляются лишь при бомбардировке образцов ионами Ar^+ .

Регистрация на некоторых участках поверхности Nb и Zr, являющихся подложкой для W покрытия, свидетельствуют о том, что, несмотря на установленную по технологии для этого покрытия толщину в $30 \mu\text{m}$, данное покрытие все же или не является сплошным, или Nb и Zr диффундируют сквозь W. Причем присутствие на поверхности Nb зарегистрировано при малых экспозициях на обоих образцах в самом начале исследований и поэтому не является следствием травления поверхности ионным пучком. Этот факт установлен и для третьего образца при исследованиях методом ЭОС, являющимся неразрушающим, уже при записи первого оже-спектра от исходного состояния поверхности, которая при обезгаживании прибора не нагревалась выше 625 K.

Экспозиция образцов под пучком Ar^+ в течение нескольких часов не привела к существенному изменению состава и характера распределения примесей, за исключением, как уже указывалось, H_2O и F. Следовательно, W покрытие загрязнено на значительную глубину и, что крайне нежелательно, углеродом.

Для сравнения W покрытия с поверхностью монокристалла W (110) с последнего также снимались масс-спектры по той же программе. В результате на рис. 1 (кривая 8) видно, что кристалл W (110) значительно превосходит по чистоте рабочую поверхность реального коллектора ТЭП (кривая 7).

Состав поверхностных примесей

В оже-спектре, записанном после получения вакуумных условий, регистрируются слабые пики S, W, средний по интенсивности пик O и довольно интенсивный пик C (рис. 2, кривая 1). Далее в целях изучения очистки поверхности в вакууме производился последовательный прогрев образца от 325 до 2075 K с шагом по температуре в 50° . Оже-спектры записывались после выключения прогрева как с остывающего образца, так и при 295 K.

С $T = 425 \text{ K}$ в оже-спектре начинают регистрироваться слабые пики Nb при 92 и 120 eV, расти пик S при 152 eV и пики W при 168 и 178 eV. После прогрева при 825 K появляются пики Ca при 294 и 318 eV, а после 925 eV — пик K при 253 eV. При 1025 K пик K достигает максимальной интенсивности, но при этом полностью исчезает пик C при 272 eV и резко уменьшается пик S (рис. 2, кривая 2). При $T = 1175 \text{ K}$ пик K исчезает. При $T = 1225 \text{ K}$ пик S несколько уменьшается, но при этом появляются дополнительные пики Nb при 105 и 141 eV. При $T = 1275 \text{ K}$ исчезает пик S (рис. 2, кривая 3). При $T = 1325 \text{ K}$ вновь появляется пик S и, кроме того, еще один пик Nb при 197 eV, но начинает уменьшаться основной пик O при 512 eV. При $T = 1375 \text{ K}$ исчезают пики Ca, пик S начинает возрастать и вновь появляется пик C. При $T = 1425 \text{ K}$ пик S достигает максимальной интенсивности, превышая даже интенсивность пиков W,

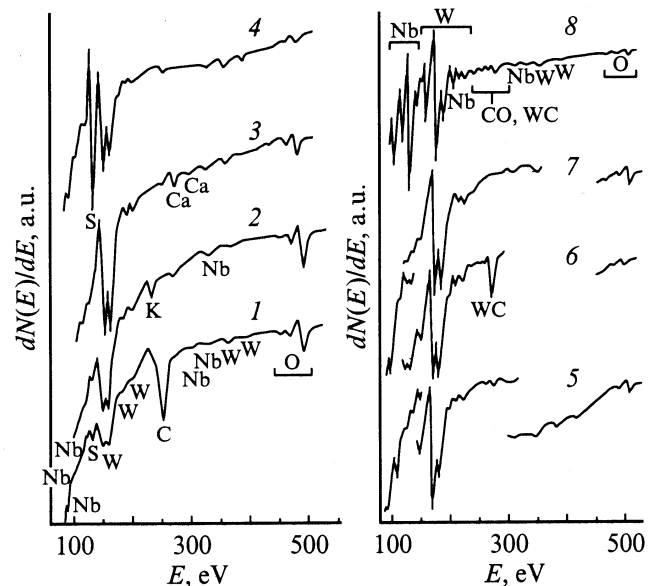


Рис. 2. Оже-спектры W покрытия на сплаве Nb + 1%Zr. 1 — исходная поверхность при $T = 295 \text{ K}$; 2 — максимальное загрязнение калием ($T = 1025 \text{ K}$); 3 — экранирование серы калием и кальцием ($T = 1275 \text{ K}$); 4 — максимальное выделение серы ($T = 1425 \text{ K}$); 5 — поверхность, очищенная от серы ($T = 1625 \text{ K}$); 6 — результат прогрева в вакууме при $T = 2075 \text{ K}$; 7 — однократное окисление при $T = 1125 \text{ K}$; 8 — поверхность после 50-кратного окисления и прогрева при $T = 1675 \text{ K}$.

и дополнительно растет пик Nb при 105 eV (рис. 2, кривая 4). Пики же C и O не изменяют интенсивности. При $T = 1525 \text{ K}$ пик S начинает уменьшаться и растет интенсивность всех пиков Nb. Наконец, при $T = 1625 \text{ K}$ пик S исчезает из спектра (рис. 2, кривая 5). При $T = 1725 \text{ K}$ начинается рост пиков при 261 и 272 eV от карбидов W: WC и W_2C , который продолжается и при $T = 1775 \text{ K}$, но при этой температуре начинают уменьшаться пики Nb и O. При 1875–2075 K наблюдаются слабые пики Nb и O, но сильные W и его карбидов (рис. 2, кривая 6).

Таким образом, при прогреве W покрытия происходят следующие процессы. Вначале с поверхности удаляется толстая пленка аморфного C или углеводородов, и уже после прогрева при $T = 425 \text{ K}$ становится ясно, что W покрытие несплошное. Затем из более глубоких слоев к поверхности диффундируют вначале Ca, а затем K, экранируя в результате миграции вдоль поверхности остающиеся ниже загрязнения углеродом и серой. Эти загрязнения располагаются на W, поскольку Nb не экранируется, а, напротив, проявляется еще больше. Полное экранирование C этими примесями происходит после прогрева при 1025 K, а S — при 1275 K. Поскольку трудно предположить, что Ca и K каждый в отдельности экранирует C или S, то отсюда следует, что при этих условиях в поверхностном слое S больше, чем C. А из диффундирующих к поверхности примесей Ca больше,

чем К, что подтверждается и данными ВИМС. После прогрева при $T = 1175$ К калия на поверхности уже нет, но S экранирована еще не полностью. Это происходит лишь при $T = 1275$ К. Не исключено, что S располагается в дефектах подложки из сплава Nb + 1% Zr, поскольку при $T = 1325$ К, когда в оже-спектре вновь появляется пик S, то одновременно появляется еще один дополнительный пик Nb и уменьшается пик O. Т.е. S диффундирует к поверхности, а на ее место ниобием начинает поглощаться O. O десорбции O с W и тем более с Nb при этих температурах не может быть и речи [7–9]. Наконец, когда при $T = 1375$ К десорбируется Ca, то на поверхности вновь открываются загрязнения С и S. Выше 1425 К после максимальной сегрегации S начинается ее сублимация вплоть до полной при $T = 1625$ К. После сублимации S начинается интенсивное образование карбидов W и Nb, поскольку растут пики при 261 и 272 eV, соответствующие карбидам металлов, и уменьшаются пики Nb. К сожалению, O, растворенного в островках Nb, оказывается недостаточно для очистки поверхности от карбидов (пик O при этом уменьшается). Таким образом, очистка данного W покрытия от углерода, самого вредного для эмиссионной электроники загрязнения, прогревом в вакууме до 2075 К оказывается невозможной, поскольку при 1875–1975 К O на W уже не удерживается [7], а из соединений O с Nb на поверхность еще не выделяется [8,9]. Кроме того, на поверхности W покрытия мало Nb.

Очистка поверхности от углерода

Среди известных методов очистки в вакууме поверхности переходных металлов от загрязнений углеродом (окисления, прогрева в водороде и бомбардировки ионами инертных газов) окисление является наиболее эффективным. Вначале оно и также прогрев в водороде производились при достаточно высоких температурах — 1900–2000 К для H_2 и 2100–2300 К для O_2 , когда соединения металла с H или O уже диссоциируют, т.е. коэффициент прилипания этих газов равен нулю [10]. Но при этом время жизни атомов газа на поверхности за счет повышенного давления газов в потоке не сводится к нулю, и образующиеся соединения С с H или O, т.е. CH_4 или CO, откачиваются вакуумной системой. Такой способ очистки требует, как указано, высоких температур и занимает достаточно много времени (несколько часов). Если прогрев образца производится электронной бомбардировкой, то такой способ приводит к значительному сокращению ресурса нагревателя. Кроме того, из-за продолжительного нагрева излучением от образца возможно нежелательное окисление других узлов исследовательского прибора. Некоторые же материалы образца при таких температурах могут еще сильно расплываться (например, V, W, Ta, Ti и др.) и приводить к ухудшению изоляцион-

ных свойств элементов электронно-оптических, ионно-оптических систем или анализаторов энергии электронов, монохроматоров и пр., расположенных в камере исследовательского прибора. Установка же надежных экранов вокруг образца часто оказывается несовместимой с дальнейшим применением методов исследования.

Поэтому впоследствии был предложен более рациональный метод циклического окисления углерода или карбидов металлов [11]. При этом устанавливается более низкое давление $P_O \sim 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-5}$ Pa и более низкая температура образца ~ 1100 К. При этой температуре происходят как эффективное окисление карбидов и десорбция CO, так и окисление металла, но без десорбции O. Поэтому после 2–3 min окисления карбидов на ~ 1 min повышается температура образца для удаления оксидов металлов (для Mo и W $T = 1900$ К). Затем опять устанавливается $T = 1100$ К и т.д. без снижения P_O . Естественно, что за один такой цикл с поверхности удаляется как минимум один монослой примеси. Для достаточно совершенных монокристаллов W и Mo при очистке поверхности от С обычно оказывается вполне достаточным 10–15 таких циклов, а время очистки часто не превышает 1 h. Контроль степени очистки после откачки O до $P_{ост}$ обычно производится методом ЭОС.

Вначале производились однократное окисление по последней методике для определения эффективности окисления С на поликристалле и последующий прогрев для установления факта содержания С в объеме образца. В результате после окисления при 1125 К в оже-спектре полностью исчез пик С, а Nb полностью и W частично оказались экранированными кислородом (рис. 2, кривая 7). Интенсивность пиков O при этом увеличивалась. Однако после прогрева при 1475 К в спектре вновь появляются пики от карбидов той же интенсивности, что и до окисления. Следовательно, при этой температуре С из-за диффузии из объема уже способен вновь накапливаться на поверхности. Десорбции же O с W при этой температуре еще не происходит [7]. Дальнейшее проведение еще 15 циклов окисление–вспышка не приводит к сколько-нибудь заметному изменению ситуации, существующей после однократного окисления. Поэтому было проведено еще 35 циклов окисление–вспышка. В результате после прогрева при 1525 К в оже-спектре по сравнению с предыдущими интенсивность пиков карбидов резко уменьшилась (рис. 2, кривая 8). Кроме того, в этом спектре отмечается увеличение интенсивности пиков Nb, а после прогрева при 1625–1675 К интенсивность некоторых пиков Nb становится даже сравнимой с интенсивностью главных пиков W. Следовательно, площадь, занимаемая Nb в W покрытии, после такой обработки значительно увеличилась. Так как интенсивность пиков Nb в его собственных оже-спектрах всегда почти в три раза превышает интенсивность пиков в оже-спектре W [12], то следует полагать, что площадь, занимаемая Nb в W покрытии,

после операций по очистке от С может составлять до 30%. Факт увеличения на поверхности после прогрева более легкого или легкоплавкого компонента сплава и еще большего его увеличения после взаимодействия с О хорошо известен [13]. В данном случае границе раздела W покрытия с Nb с полным основанием можно приписать свойства сплава W-Nb.

При дальнейшем увеличении $T > 1675$ К пики Nb начинают несколько уменьшаться. Это может быть связано с выходом из Nb части О на поверхность и частичным экранированием его этим О, если только Nb располагается в местах пониженного рельефа W покрытия. На самом деле, через некоторое время (~ 0.5 h или более) в вакууме $\sim 10^{-8}$ Па, когда за это время из остаточных газов ($P_O \sim 10^{-10}$ Па) не происходит адсорбции О и тем более СО (отношение коэффициентов прилипания О/СО ~ 10), интенсивность пиков Nb вновь увеличивается. Следовательно, О с поверхности вновь поглощается в объем Nb [8,9].

При повышении температуры до 2075 К не отмечается существенного увеличения интенсивности пиков С, достигнутой после операций по очистке. Тем не менее в целях возможного более полного удаления С было произведено еще 25 циклов окисление–вспышка. Однако они не привели ни к каким изменениям в оже-спектре, полученном после 50 таких циклов. Следовательно, оставшееся количество С содержится в основном в глубоких объемных дефектах (например, границах зерен) и не может быть эффективно удалено из W покрытия за разумно приемлемое время очистки.

Следует также отметить начало сильного распыления материала W покрытия, даже регистрируемого визуально на вводимой перед образцом заслонке при прогреве выше 1925 К. Такого большого количества осажденного на этой заслонке вещества не наблюдалось даже после работы с четырьмя монокристаллами Мо(110), Nb(110), сплава Мо–Nb(110) и W(110) по полной программе исследований окисления углерода, чистой поверхности, окисления последней и двойных пленок О и Cs в течение нескольких лет. Причем для получения атомночистой поверхности перед получением какой-либо из большого числа пленок в системах Nb(110)–О, Nb(110)–О–Cs, Мо–Nb(110)–О и Мо–Nb(110)–О–Cs температура подложки многократно повышалась до 2500 К. Поэтому сильное распыление W покрытия при $T > 1925$ К следует отнести на счет поликристалличности (т.е. сильной дефектности) и, возможно, наличия в части этого покрытия Nb (т.е. его несплошности).

Заключение

Таким образом, почти все примеси газофазного W поликристаллического покрытия на сплаве Nb+1%Zr, вредные для использования его в качестве коллектора ТЭП, можно в принципе удалить с поверхности

при первом же прогреве в вакууме до $T = 1625$ К. После этого остаются примеси Nb, О и карбидов W, причем наиболее вредной является последняя. Она не удаляется прогревом вплоть до $T = 2075$ К. Кроме того, при $T > 1925$ К материал покрытия уже подвержен сильному распылению. Однако после 50 циклов окисление–вспышка все же удается значительно снизить содержание углерода в приповерхностных слоях данного покрытия, хотя полностью за разумное время оно от углерода не очищается. Это связано как с сильной загрязненностью углеродом объема образца, так и с поликристалличностью W покрытия, большое естественное количество дефектов которого способствует сильной диффузии углерода из объема к поверхности с последующей его сегрегацией. Поэтому вполне естественным представляется переход к монокристаллическому W коллектору ТЭП, причем желательно изготовление этого материала в среде с добавкой кислорода [14]. Для улучшения же свойств W покрытия на сплаве Nb+1%Zr следует более строго соблюдать правила гигиены на всех этапах технологических операций по изготовлению коллекторного узла и, что совершенно необходимо, перейти к средствам откачки, не содержащим углеводородов. И наконец, поскольку практически все же невозможно при изготовлении коллекторного или эмиттерного узлов избежать частичного загрязнения их поверхности, то после соответствующей их промывки по описанной выше методике и сборки ТЭП перед вводом его в рабочий режим также необходимо производить очистку поверхности электродов, причем лучше всего одновременно обоих, вначале простым прогревом, а затем и от углерода по описанной выше методике. Критерием очистки в первом приближении могут служить результаты предварительного моделирования процессов очистки на специальном стенде при условии строгого воспроизведения операций во всех технологических процессах изготовления электродных узлов.

Из двух последних неудаляемых примесей W покрытия Nb и О, последняя является для Cs полезной [1]. Однако факт присутствия на поверхности W покрытия О после прогрева до температур, превышающих температуру десорбции О с W [7], свидетельствует о большой вероятности существования О на поверхности, причем на нижних уровнях ее рельефа в составе интерметаллического субоксида Nb₂W₂O — химического аналога субоксида Nb₄O [15]. Хотя в системе Nb(110)–О–Cs субоксид Nb₄O является для Cs оптимальным состоянием окисления Nb [16,17], а в системе (Мо+2.5%Мb)(110)–О–Cs таким же состоянием является интерметаллический субоксид Nb₂Мо₂O [18,19], тем не менее наличие и роль при адсорбции Cs субоксида Nb₂W₂O предстоит выяснить в дальнейших исследованиях.

Список литературы

- [1] Левин Дж., Гелхаус Ф. // Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы. 1968. Вып. 4. С. 109.
- [2] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К., Чилингаришвили Р.С., Ярыгин В.И. // Поверхность. 1987. № 4. С. 65.
- [3] Зыков Б.М., Нардая Ю.И. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 4. С. 150.
- [4] Методы анализа поверхности // Под ред. А. Зандеры. М.: Мир, 1979. 584 с.
- [5] Зыков Б.М., Цхакая В.К., Ярыгин В.И. АС № 1062803. Открытия и изобретения. 1983. № 47. С. 236.
- [6] Зыков Б.М., Сабельников А.М. // ПТЭ. 1991. № 1. С. 219.
- [7] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 71.
- [8] Зыков Б.М., Иконников Д.С., Цхакая В.К. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 12. С. 3562.
- [9] Зыков Б.М., Сабельников А.М. // Высокочистые вещества 1990. № 5. С. 123.
- [10] Becker J.A., Becker E.J., Brandes R.G. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 411.
- [11] Ysawanath Y., Schmidt L.D. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. N 8. P. 4184.
- [12] Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries, Inc., 1976. 259 p.
- [13] Фаст Дж. Взаимодействие металлов с газами Т. 2. М.: Metallurgia, 1975. 352 .
- [14] Кобяков В.П. // Поверхность. 1991. № 11. С. 153.
- [15] Зыков Б.М., Сабельников А.М. // Поверхность. 1988 № 10. С. 61.
- [16] Зыков Б.М., Цхакая В.К. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 8. С. 1771.
- [17] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К. // Поверхность. 1990. № 9. С. 22.
- [18] Зыков Б.М., Сабельников А.М., Цхакая В.К. // Поверхность. 1986. № 2. С. 21.
- [19] Зыков Б.М., Нардая Ю.И., Сабельников А.М. // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 116.