

05;11;12

**СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ  
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛЬФРАМОВЫХ  
ЭМИТТЕРОВ С “ВНУТРЕННИМ” ИСТОЧНИКОМ  
КИСЛОРОДА ДЛЯ ТЕРМОЭМИССИОННЫХ  
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ  
С КИСЛОРОДНОЙ ДОБАВКОЙ**

© *В.П.Кобяков*

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

Исследовано состояние поверхности кислородсодержащих монокристаллических вольфрамовых эмиттеров в интервале температур 1600–2100 К при поступлении кислорода из объема эмиттера на поверхность и одновременном обмене кислородом между поверхностью и разреженной газовой средой, окружающей эмиттер. Показано принципиальное различие в эмиссионном поведении вольфрамовых эмиттеров с “внешним” и “внутренним” источниками кислорода в исследованном температурном интервале. Показано, что появление нелинейной температурной зависимости связано с диффузионным выходом кислорода из объема монокристаллического вольфрама на поверхность эмиттера. На основании данных по составу поверхности и объема монокристаллического вольфрама с привлечением ранее опубликованных результатов дается толкование наблюдаемых эффектов.

1. В работах [1,2] для введения кислорода в межэлектродное пространство термоэмиссионного преобразователя энергии (ТЭП) с кислородной добавкой и с монокристаллическими электродами было предложено использовать “внутренний” по отношению к эмиттеру источник кислорода, интегрированный с материалом эмиттера — с монокристаллическим вольфрамом. Была разработана соответствующая технология газофазного эпитаксиального выращивания трубчатых кристаллов вольфрама с объемным содержанием кислорода до  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мас. %. Исследование эмиссионных свойств кислородсодержащего монокристаллического вольфрама показало [3,4], что температурная зависимость работы выхода эмиттеров, изготовленных из такого материала, резко отличается своей нелинейностью от аналогичной характеристики для эмиттеров, изготовленных из монокристаллического вольфрама, в котором содержание кислорода не превышает  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мас. %.

В данной работе проведено исследование поверхности и приповерхностных слоев кислородсодержащего монокристаллического вольфрама, обсуждаются различия между вольфрамовыми эмиттерами с "внешним" и "внутренним" источниками кислорода с точки зрения их эмиссионных свойств и влияния на последние "кислородного эффекта" [1-4].

2. Исследовались фрагменты цилиндрических монокристаллических вольфрамовых эмиттеров, полученных с помощью газофазной технологии, обеспечивающей введение кислорода в объем кристаллизирующегося слоя [1,2]. Оже-спектры измерялись на высокотемпературном оже-спектрометре [3]. Спектры вторичной электронной эмиссии были получены на ионном микронзонде Полюс-3 [5]. Суммарное содержание кислорода в вольфраме определялось методом активации быстрыми нейтронами.<sup>1</sup>

3. На рис. 1 в качестве примера приведены температурные зависимости работы выхода для кристаллографически ориентированных цилиндрических вольфрамовых эмиттеров. Кривая 1 соответствует "бескислородному" "дуплексному"<sup>2</sup> вольфраму с сильной монокристаллической [110] на боковой поверхности [6]. Кривые 2-4 соответствуют аналогичному образцу (вероятно с менее сильной текстурой [110]) при напуске в объем прибора кислорода от "внешнего" источника [7]. Кривая 5 взята из работы [4] и соответствует монокристаллическому кислородсодержащему газофазному вольфраму.

'Можно видеть, что "кислородный эффект от внешнего источника" действует только при напуске кислорода и при повышении температуры измерений резко ослабевает вплоть до полного исчезновения. "Кислородный эффект от внутреннего источника", наоборот, с ростом температуры измерений резко усиливается и при температурах выше 2000 К достигает максимальной величины. При этом эффективная работа выхода цилиндрического эмиттера стабилизируется на уровне 5.2 эВ.

Для выяснения различий в природе эффектов от "внутреннего" и от "внешнего" источников кислорода были выполнены исследования поверхности и приповерхностных слоев кислородсодержащего вольфрама. На рис. 2 представлены характерные примеры оже-спектров по поверхности W(110), полученные Заславским<sup>3</sup> непосредственно от нагретого образца при температурах до 2300 К в условиях остаточного давления на уровне  $10^{-5}$  Па. Было установлено, что в исходном состоянии поверхность кристалла, как это обычно демонстрируется, заполнена углеродом, кислородом и серой. При нагреве до 1100 К уменьшается углеродный пик, становится хорошо различим пик серы, хорошо видны пики вольфрама и кислорода. При дальнейшем нагреве поверхность кристалла полностью очищается (в пределах чувствительности

<sup>1</sup> Измерения выполнены А.М. Сиренко (Сухумский физико-технический институт).

<sup>2</sup> Разработанный в [6] газофазный "дуплексный" вольфрамовый эмиттер представляет собой двухслойную трубку с внутренним слоем из "фторидного" поликристаллического вольфрама с текстурой [100] и наружным слоем из "хлоридного" поликристаллического вольфрама с текстурой [110].

<sup>3</sup> Сухумский физико-технический институт.

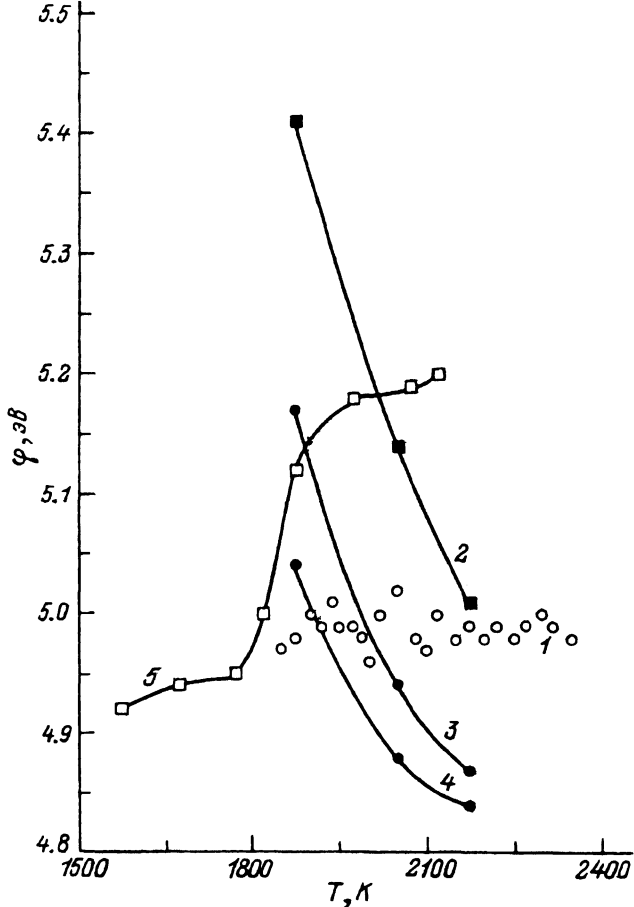


Рис. 1. Температурные зависимости работы выхода кристаллографически ориентированных вольфрамовых эмиттеров с цилиндрической эмиссионной поверхностью.

1 — газофазный “дуплексный” вольфрам с текстурой [110] в отсутствие каких-либо источников кислорода; 2-4 — то же самое при парциальном давлении кислорода в газовой фазе  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  Па соответственно; 5 — газофазный кислородсодержащий монокристаллический вольфрам с осевой ориентацией [111] (с “внутренним” источником кислорода).

методики, т. е. до 0.1 монослоя). На рис. 3 представлена температурная зависимость нормированной амплитуды оже-сигнала от наиболее трудно удаляемых примесей. Результат получился в значительной мере неожиданным. При нагреве до 1300 К происходит полное удаление углерода с поверхности кислородсодержащего вольфрама, т. е. происходит “самоочистка” поверхности вольфрама от углерода, что для обычного вольфрама представляется совершенно невероятным событием. Отсюда следует, что в той области температур, в которой были произведены измерения работы выхода, поверхность кристаллов кислородсодержащего вольфрама не содержала углерод. По мере дальнейшего нагрева постепенно снижается амплитуда кислородного пика, однако вплоть до конца исследованного интервала температур значи-

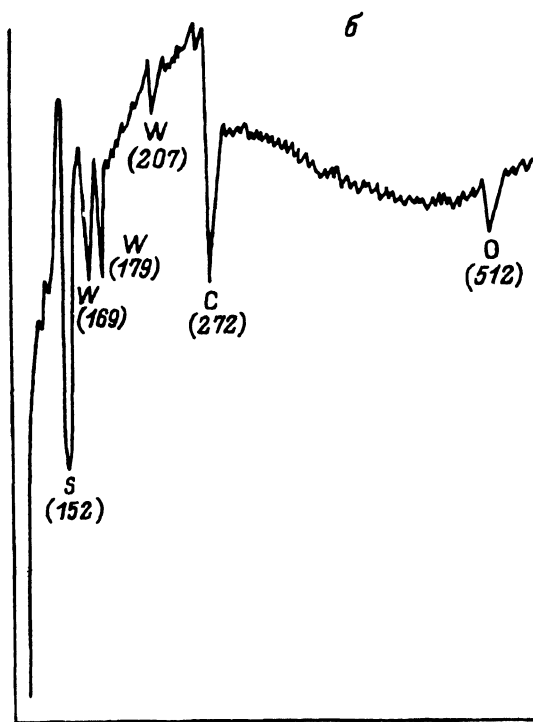
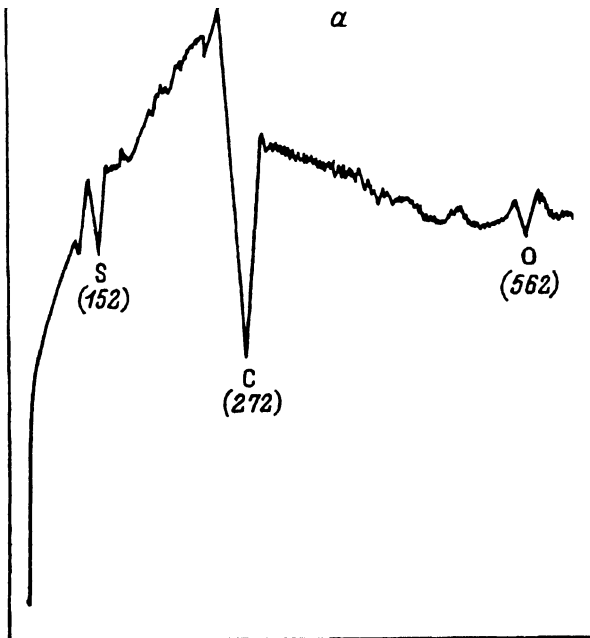


Рис. 2. Оже-спектры поверхности фрагмента трубчатого газофазного кислородсодержащего кристалла W [111] с естественной огранкой плоскостями (110) при комнатной температуре (а) и при нагреве до 1100 К (б).

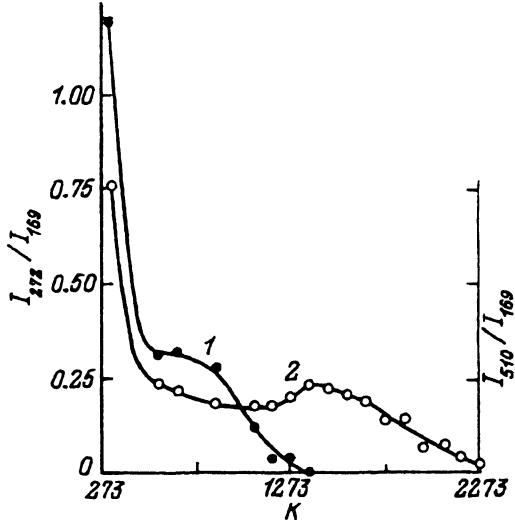


Рис. 3. Температурная зависимость нормированной амплитуды оже-сигналов от С (кривая 1) и О (кривая 2) на поверхности фрагмента грани (110) газофазного кислородсодержащего кристалла W [111].

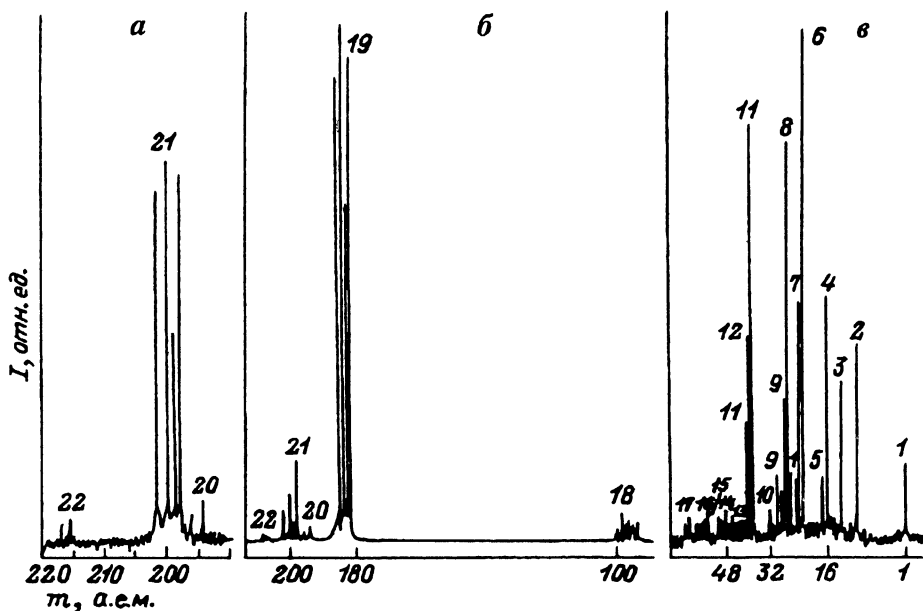


Рис. 4. Масс-спектр вторичных ионов приповерхностного слоя фрагмента грани (110) газофазного кислородсодержащего кристалла W [111].

а-в — различные части спектра (между "а" и "б" присутствия каких-либо масс обнаружено не было), логарифмическая шкала; а, в — чувствительность  $10^{-10}$  А; б — чувствительность  $10^{-8}$  А; 1 —  $H^+$  (1); 2 —  $C^+$  (12); 3 —  $N^+$  (14); 4 —  $O^+$  (16); 5 —  $OH^+$  (17); 6 —  $Na^+$  (23); 7 —  $Mg^+$  (24-26); 8 —  $Al^+$  (27); 9 —  $Si^+$  (28-30); 10 —  $O^+$  (32); 11 —  $K^+$  (39,41); 12 —  $Ca^+$  (40, 44); 13 —  $Ti^+$  (46-50); 14 —  $Cr^+$  (52); 15 —  $Fe^+$  (56); 16 —  $Ni^+$  (58); 17 —  $Cu^+$  (63, 65); 18 —  $Mo^+$  (92, 94-98, 100); 19 —  $W^+$  (182-184, 186); 20 —  $WC^+$  (194, 196, 198); 21 —  $WO^+$  (198-200, 202); 22 —  $WO_2^+$  (216, 218).

гельная часть монослоя на поверхности кристалла остается покрытой кислородом.

Единственное, на наш взгляд, разумное объяснение этих аномалий связано с присутствием в объеме кристалла кислорода, который при высоких температурах измерений выходит на поверхность.

На рис. 4 представлены результаты ионно-зондовых исследований, дающие информацию о содержании примесей в приповерхностном слое кристалла. Примеси замещения содержатся на уровне от  $10^{-3}$  (Na, Al, K) и  $10^{-4}$  (Mg, Si, Ca) до  $10^{-6}$  мас. % (Ti, Cr, Fe, Cu). Из примесей тяжелых металлов присутствует только молибден ( $10^{-2}$  мас. %). Примеси внедрения содержатся на уровне от  $10^{-3}$  (O, C) до  $10^{-5}$  мас. % (H, N). Основной примесью внедрения является кислород. Если учесть пики кислородсодержащих объектов вторичного происхождения ( $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ), а также оксида  $\text{WO}^+$ , то общее содержание кислорода в кристалле можно оценить как  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мас. %. Объемное содержание кислорода по данным нейтронно-активационного анализа составляет  $4.7 \cdot 10^{-3}$  мас. %, что хорошо коррелирует с ионно-зондовыми результатами.

Профиль распределения основных примесей, полученный распылением поверхности образца пучком ионов аргона непосредственно в микроанализаторе, показан на рис. 5. Эти результаты указывают на объемный характер распределения примесей кислорода и оксида WO. Однако электронно-микроскопические исследования не позволили при увеличениях до  $\times 100\,000$  обнаружить признаков каких-либо выделений в объеме кристалла. Это дает основание полагать, что в объеме кристалла кислород не содержится в виде оксидных фаз, а появление вторичных ионов  $\text{WO}^+$  является следствием образования поверхностной оксидной пленки, возобновляемой по мере распыления. Таким образом, на поверхности кристалла, не подвергавшегося вакуум-термической обработке, присутствует пленка оксида WO, что согласуется с данными [8,9]. В результате вакуумного отжига образуется поверхностное состояние типа субоксида  $\text{W}_3\text{O}$  [10], которое устойчиво вплоть до температуры 1800 К и ответственно за понижение работы выхода грани W(110) на  $\Delta\varphi_{\text{max}} = -0.22$  эВ.

4. Взаимное сопоставление представленных блоков информации приводит к заключению, что сильная нелинейность политермы работы выхода (рис. 1, кривая 5) связано с присутствием в кристалле вольфрама повышенного содержания кислорода. Присутствие кислорода, квазирастворенного в объеме вольфрамового кристалла (что связано с определенными особенностями газофазной технологии его приготовления [1,2]), оказывает существенное влияние на высокотемпературные свойства такого материала, в частности на его термоэмиссионную эффективность.

Выход кислорода из объема кристалла на поверхность — термически активируемый диффузионный процесс, скорость которого зависит существенным образом от дефектности решетки твердого тела. В поликристаллическом вольфраме обезгаживание идет довольно быстро, так как работают границы зерен, с которыми, как правило, ассоциирована примесь кислорода. Интегральный коэффициент диффузии кислорода в поликристаллическом вольфраме  $D \cong 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при 2000 К [11]. Отсюда следует, что при содержании в вольфраме кисло-

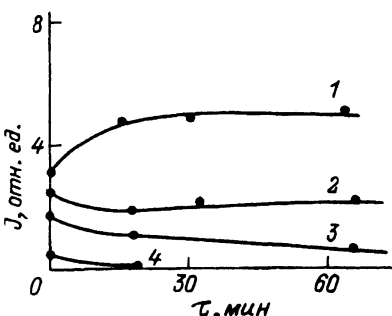


Рис. 5. Профили распределения примесей по глубине (данные МСВИ) фрагмента грани (110) газофазного кислородсодержащего кристалла W[111].

1 —  $WO^+$ ; 2 —  $O^+$ ; 3 —  $C^+$ ; 4 —  $WC^+$ .

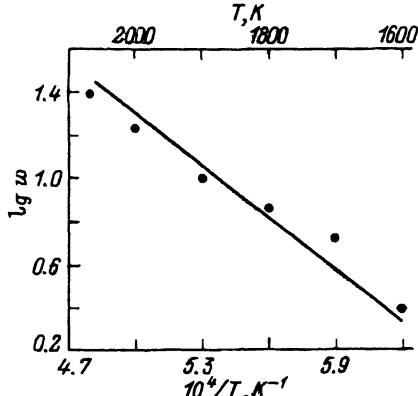


Рис. 6. Температурная зависимость выходной электрической мощности  $w$  экспериментальных цилиндрических ТЭП с эмиттерами из трубчатых газофазных кислородсодержащих кристаллов W[111] (экспериментальные точки усреднены по характеристикам двух приборов).

рода на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мас. % для полного обезгаживания пластинки толщиной 1 мм потребуется минутный высоковакуумный отжиг при 2000 К. В монокристалле вольфрама такие мощные стоки, как межзеренные границы, отсутствуют и скорость удаления кислорода будет определяться ансамблем дефектов в кристалле (субграницы, индивидуальные дислокации). По данным [12] коэффициент диффузии в этом случае составляет  $D \cong 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 2000 К. Там же приведено расчетное значение для “бездефектного” кристалла вольфрама  $D \cong 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 2000 К. Соответственно для обезгаживания монокристаллической пластинки толщиной 1 мм потребуется несколько десятков часов отжига, а для “бездефектного” кристалла — тысячи часов.

Таким образом, при каждой данной температуре поверхностное состояние кислорода на кристалле вольфрама с “внутренним” кислородным источником является результатом компромисса между потоком атомов кислорода из объема кристалла, потоком молекул кислорода из окружающей газовой среды на поверхность и десорбционным потоком кислорода от поверхности в газовый объем.

С этих позиций можно следующим образом качественно трактовать ход деформированных политерм работы выхода и тем самым прояснить сущность действия “кислородного эффекта от внутреннего источника” [13]. Низкотемпературное наклонное плато (1600–1700 К) отражает установление динамического равновесия в результате конкуренции между усиливающимся потоком кислорода из “внутреннего” непостоянного (зависящего от температуры) источника и десорбционным потоком с поверхности в газовую фазу. В этой области температур термически устойчив субоксид вольфрама, который образует на поверхности двумерную пленку и определяет пониженную работу выхода поверхности. В области скачкообразного возрастания работы выхода (1800–1900 К), с одной стороны, теряет стабильность субоксид

вольфрама, с другой, экспоненциально усиливается поступление кислорода из "внутреннего" источника на поверхность кристалла, а с третьей, также резко усиливается десорбция кислорода с поверхности. В результате устанавливается новое динамическое равновесие на более высоком температурном уровне и появляется высокотемпературное наклонное плато (при температурах выше 2000 К), которому соответствует присутствие на поверхности кристалла слоя адатомов кислорода с различной степенью покрытия. Это согласуется с данными [14-17], которые свидетельствуют о максимальном повышении работы выхода поверхности вольфрама в случае адсорбции кислорода без образования химических связей с материалом подложки.

Подтверждением сказанному является близкая к линейной аррениусова зависимость выходной электрической мощности экспериментальных ТЭП<sup>4</sup> с кислородсодержащими монокристаллическими вольфрамовыми эмиттерами (рис. 6). Интересно отметить, что кажущаяся энергия активации, полученная из наклона этой зависимости ( $Q \cong 150$  кДж·моль<sup>-1</sup>), близка к энергии активации диффузии примесей внедрения в вольфраме ( $Q \cong 100$  кДж·моль<sup>-1</sup>).

В заключение можно указать, что в свете изложенных здесь результатов и соображений проблема ТЭП с кислородной добавкой может приобрести новое и весьма актуальное звучание.

Автор благодарен С.А. Заславскому, Б.М. Зыкову, А.Г. Каландаришвили, А.М. Сиренко, Ю.Л. Элошвили, чьей помощью он пользовался на разных этапах выполнения работы.

#### Список литературы

- [1] Кобяков В.П. // Тез. докл. II Междунар. конф. "Ядерная энергетика в космосе". Ч. 1. Сухуми, 1991. С. 38-39.
- [2] Кобяков В.П. // Кристаллография. В печати.
- [3] Кобяков В.П., Заславский С.А. // Высококачественные вещества. 1989. № 5. С. 75-82.
- [4] Кобяков В.П. // ЖТФ. 1976. Т. 66. Вып. 7. С. 169-174.
- [5] Кобяков В.П., Матиташвили А.А. // Высококачественные вещества. 1989. № 4. С. 220-223.
- [6] Lieb D., Ruffe F. // IEEE Conf. Rec. Thermionic Conv. Specialist. 9<sup>th</sup> Ann. Conf. New York, 1970. P. 741-780.
- [7] Lieb D., Ruffe F. // 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Thermionic Electr. Power Generation. Session F-46. FRG, 1972.
- [8] McCarroll B. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. N 3. P. 863-869.
- [9] Рыбалко В.Ф., Колот В.Я., Фогель Я.М. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 5. С. 1404-1406.
- [10] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высококачественные вещества. 1991. № 1. С. 71-80.
- [11] Yacobs A.J. // Nature. 1963. Vol. 200. N 4913. P. 1310-1311.
- [12] Lee C.H. // Nature. 1964. Vol. 203. N 4950. P. 1163.
- [13] Кобяков В.П. // Поверхность. 1991. № 11. С. 153-156.
- [14] Птушинский Ю.Г., Чуйков Б.А. // ФТТ. 1968. Т. 10. Вып. 3. С. 722-728.
- [15] Рыбалко В.Ф., Колот В.Я., Фогель Я.М. // ЖТФ. 1969. Т. 39. Вып. 9. С. 1717-1719.
- [16] Зингерман Я.П., Ищук В.А. // ФТТ. 1966. Т. 8. Вып. 3. С. 912-919.
- [17] Гордецкий Д.А., Мельник Ю.П., Ясько А.А. // УФЖ. 1967. Т. 12. № 6. С. 970-976.

<sup>4</sup> Сборка выполнена Ю.Л. Элошвили, испытания проведены в лаборатории А.Г. Каландаришвили (Сухумский физико-технический институт).