

УДК 621.3.032.21

**А.А. ТАРАН¹, Е.К. ОСТРОВСКИЙ¹, П.А. КОМОЗЫНСКИЙ¹, А.П. КИСЛИЦИН¹,
С.С. ОРДАНЬЯН²**¹*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина*²*Санкт-Петербургский технологический институт, Россия*

ПОЛУЧЕНИЕ, ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОЙ ТЕРМОЭМИССИИ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ ГАФНАТА БАРИЯ С ВОЛЬФРАМОМ

Представлен способ получения горячепрессованных композиционных катодов на основе гафната бария с вольфрамом с различным процентным содержанием компонентов. Приведены экспериментальные данные спектральных и интегральных излучательных характеристик катодов ВаНfO₃ – W и их зависимости от температуры. Изучено влияние увеличения длительности высоковольтного импульса на термоэлектронную эмиссию катодов при различных токоотборах.

катод, гафнат бария, вольфрам, спектральная и интегральная излучательные способности, термоэмиссия

1. Постановка проблемы в общем виде и ее связь с научно-практическими задачами

Развитие физической и эмиссионной электроники, традиционные (устоявшиеся) и новые требования, которые предъявляются к катодным материалам – источникам электронов, стимулируют поиск и получение новых эмиссионно-активных материалов и подробного исследования их свойств в реальных режимах эксплуатации катодных или катодно-подогревательных узлов.

Среди материалов, проявляющих повышенную термоэмиссионную способность, находятся и смешанные оксиды, где одной из исходных фаз является оксид или пероксид бария. Следовательно, перед исследователями выдвигается и материаловедческая проблема синтеза (разработки способа получения) устойчивых поли- или монокристаллических фаз смешанных оксидов.

Особое место среди свойств эмиссионных материалов занимают их спектральные и интегральные излучательные способности. Знание этих свойств необходимо, в первую очередь, для создания баз данных излучательных характеристик твердых веществ, а также для расчета эф-

фективности работы терموкатодов. Таким образом, получение и исследование свойств новых катодных материалов является в настоящее время актуальной задачей.

2. Обзор публикаций и выделение нерешенных задач

Ранее в патенте [1] заявлен материал для термоэлектронного катода на основе гафната бария, состоящий из соединения ВаНfO₃ и добавки вольфрама W при таком соотношении компонент: ВаНfO₃ – (62 – 69) масс.%; W – (31 – 38) масс.%. Далее в работе [2] были представлены результаты экспериментальных исследований термоэмиссионных свойств катодов в системе гафнат бария – вольфрам с различным процентным содержанием компонентов. Здесь же было показано, что катод 63 масс.% ВаНfO₃ – 37 масс.% W является наиболее эффективным катодом, позволяющим получать плотность термоэмиссионного тока 230 А/см² при 2000 К в импульсном режиме токоотбора (режиме одиночных коротких ($\tau = 5$ мкс) импульсов). При этом в [2] не было дано описания способа получения вышеупомянутых катодов за исключением лишь указания на то, что они получены методами порош-

ковой металлургии (горячим прессованием). Известно [3], что знание спектральной излучательной способности теплового излучателя (спектрального коэффициента излучения) для длины волны 0,65 мкм необходимо для определения истинной температуры нагретого катода при пирометрировании, а интегральной излучательной способности (коэффициента излучения) – для расчета энергетических затрат на нагревание эмиттеров до рабочих температур. Если указанные выше излучательные характеристики для W, HfO₂, BaO приведены в [4], то такие же для соединения ВаНfO₃, а тем более для компонента ВаНfO₃+W, в литературе отсутствуют.

Так как оксидные катоды (в том числе и на основе гафната бария) являются по своей сути полупроводниковыми эмиттерами, то для них характерны такие явления, как утомляемость катодов (спад эмиссии) и их тепловой пробой при увеличении длительности импульса при импульсном токоотборе [5]. Поэтому интересно рассмотреть эти особенности импульсной термоэмиссии и для катодов ВаНfO₃ – W. Очевидно, только после проведения этих экспериментов можно дать окончательные рекомендации по применению катодов на основе гафната бария с вольфрамом в установках с непрерывным токоотбором либо в высоковольтных длинноимпульсных установках.

3. Цель исследований

Целями работы являлись:

- 1) разработка способа получения композиционного катода на основе системы гафнат бария – вольфрам;
- 2) определение спектральной ($\lambda = 0,65$ мкм) и интегральной излучательных способностей катодов ВаНfO₃ – W;
- 3) изучение влияния увеличения длительности высоковольтного импульса на термоэмиссию рассматриваемых катодов.

Кроме того, в работе предусматривалась возможность определения удельного электрического сопротивления материала катодов с различным содержанием компонентов.

4. Результаты исследований и их обсуждение

4.1. Способ получения композиционных катодов на основе системы ВаНfO₃ – W

Для получения катодов на основе гафната бария и вольфрама была использована следующая технология.

Гафнат бария получали из карбоната бария и оксида гафния марки «ч». Исходные порошкообразные компоненты смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу соединения ВаНfO₃, и прессовали образцы диаметром 60 и высотой 5 мм. Синтез проводили на воздухе при $T = 1400$ °С в течение 2 часов. Затем после измельчения и повторного прессования было проведено повторное спекание при той же температуре с выдержкой 4 часа для улучшения гомогенности состава.

В результате рентгенофазового анализа установлено, что полученный материал однофазный, все линии соответствуют соединению ВаНfO₃.

В дальнейшем синтезированный материал измельчали до размера частиц 40 – 60 мкм и перемалывали в вибромельнице твердосплавными шарами (ВК – 6) в течение 20 часов до получения дисперсности 8 – 10 мкм. Затем в среде этилового спирта проводилось перемешивание порошка гафната бария с ультрадисперсным порошком вольфрама (размер частиц менее 1 мкм). Гомогенные составы с различным содержанием вольфрама пластифицировали раствором бутадиен-нитрильного каучука СКН-26-5 и после этого экструзией при давлении 150 МПа получали стержни длиной 45 – 60 мм и диаметром 1,5 – 1,8 мм. В дальнейшем проводилось спекание в среде аргона при $T = 2000$ °С в вакуумной электропечи СШВЛ-3.

4.2. Излучательные свойства катодов $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$

Определение спектральной излучательной способности ε_λ (для длины волны $\lambda = 0,65$ мкм) и интегральной излучательной способности ε_T проводилось на специально разработанном стенде, включающем в себя вакуумную камеру с системой откачки, систему нагрева образца и контроля подводимой к нему мощности, а также систему контроля температуры.

На рис. 1 представлена схема нагревательно-измерительного узла, позволяющего нагревать образец до температуры 2000 – 2500 К. Нагрев катода осуществлялся прямым пропусканием тока от источника переменного напряжения. Образцы катодов системы $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$ представляли собой стержни длиной 50 – 60 мм и диаметром 1,6 – 1,8 мм.

На исследуемых образцах электроискровым способом для получения изотермического участка делали тепловые перехваты. Именно на этом участке и измерялось падение напряжения. Перепад температур на участке АВ (рис. 1) между тепловыми перехватами не превышал десяти градусов.

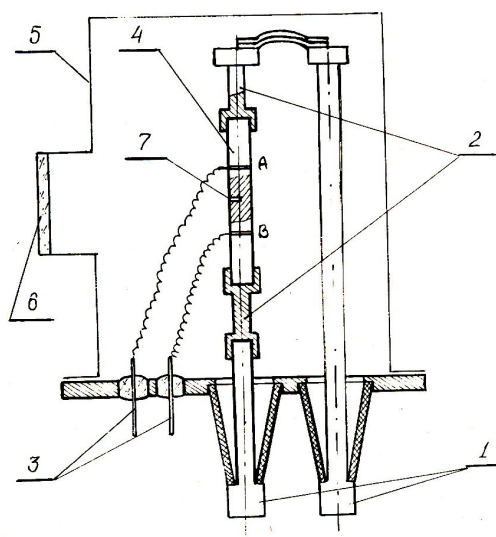


Рис. 1. Схема нагрева образца для измерения его излучательной способности: 1 – силовые токовыводы; 2 – тепловые перехваты; 3 – токовыводы для измерения напряжения на участке АВ; 4 – исследуемый образец; 5 – вакуумная камера; 6 – смотровое окно; 7 – отверстие, моделирующее абсолютно черное тело

В центре изотермического участка образца на электроэрозионном станке пробивалось отверстие диаметром 0,15 – 0,2 мм, моделирующее абсолютно черное тело. При этом отношение глубины отверстия к его диаметру было не менее шести.

Измеряемыми параметрами при работе на стенде были напряжение U на изотермическом участке катода, величина силы тока I через катод, истинная (термодинамическая) температура T (определялась с помощью пирометра ЛОП-72 на отверстии) и яркостная температура $T_я$ (на поверхности изотермического участка).

Расчет интегральной излучательной способности исследуемых катодов осуществлялся на основе баланса подводимой и излучаемой мощности:

$$\varepsilon_m = \frac{IU}{\sigma S(T^4 - T_0^4)},$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) – коэффициент Стефана-Больцмана;

S – площадь боковой поверхности изотермического участка катода;

T_0 – температура стенок камеры при нагреве исследуемых катодов (в большинстве случаев она не превышала 350 К).

По измеренным яркостной и истинной температурам рассчитывалась спектральная излучательная способность

$$\varepsilon_\lambda = \exp\left\{\frac{C}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_я}\right)\right\},$$

где пирометрическая постоянная равна [3]:

$$C = 1,4388 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{К}.$$

Относительная погрешность в определении ε_λ не превышала 6%, а ε_T – 4 %.

В работе были предприняты попытки измерения ε_λ и ε_T для 4-х составов материала катода $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$, а именно с 29, 44, 70 и 87 масс.% вольфрама. Однако, в связи с тем, что катоды с 29 и 44 масс.% W не могли быть обработаны на электроэрозионном станке из-за очень высокого электрического сопро-

тивления, были измерены величины ϵ_λ и ϵ_T только для составов с 70 и 87 масс.% вольфрама.

Действительно, полученные в работе данные по электрическому сопротивлению исследуемых като-

дов (табл. 1) свидетельствуют о существенном увеличении сопротивления при уменьшении процентного содержания вольфрама от 87 до 44 и 29 масс.%.

Таблица 1

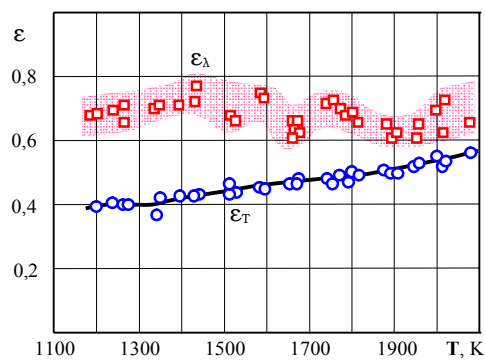
Удельное электрическое сопротивление катодов в системе ВаНfO₃ – W при различных температурах

№ п/п	Масс.% W	Удельное электрическое сопротивление ρ , Ом·м	Температура T , К	$\rho/\rho_{87\% W}$
1	29	$4,56 \cdot 10^{-3}$	300	4800
2	44	$2,09 \cdot 10^{-3}$	300	22,0
3	70	$2,01 \cdot 10^{-6}$	300	2,1
		$2,60 \cdot 10^{-6}$	1239	
		$4,55 \cdot 10^{-6}$	1879	
4	87	$0,95 \cdot 10^{-6}$	300	1
		$1,23 \cdot 10^{-6}$	1243	
		$2,60 \cdot 10^{-6}$	1873	

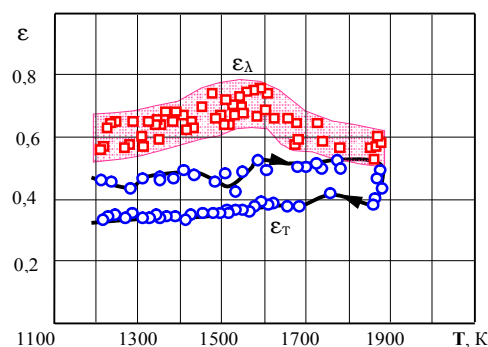
Отметим, что удельное электрическое сопротивление индивидуального вольфрама при $T = 273$ К равно $\rho = 4,8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [6] и почти в 20 раз меньше ρ катода с 87 масс.% вольфрама. Следовательно, в величину активного электрического сопротивления катодов на основе системы ВаНfO₃ – W вносит большой вклад непосредственно гафнат бария, нежели вольфрам. Однако, температурная зависимость электрического сопротивления (рост сопротивления с увеличением температуры) свидетельствует о проводимости, характерной для проводников (металлов), а не полупроводников. При $T = 2076$ К для катода с 70 масс.% W $\rho = 5,34 \cdot 10^{-6}$ Ом·м.

На рис. 2 изображены температурные зависимости ϵ_λ и ϵ_T для катодов с 70 и 87 масс.% вольфрама. Измерения параметров, позволяющих рассчитать ϵ_λ и ϵ_T и определить их зависимость от температуры, проводилось после прогрева образцов в течение 4 часов при $T = 1800$ К, что соответствовало прохождению процесса полного активирования катодов. Давление в рабочей камере при этом не превышало $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}$ Па.

Обратим внимание на некоторые особенности полученных результатов. Значения ϵ_λ для обоих катодов находятся в достаточно широкой полосе значений при различных температурах.



а



б

Рис. 2. Температурные зависимости спектральной ϵ_λ и интегральной ϵ_T излучательных способностей для катода состава:

а – 30 масс.% ВаНfO₃ – 70 масс.% W;
б – 13 масс.% ВаНfO₃ – 87 масс.% W

Например, для катода с 70 масс.% W (рис. 2, а) эта полоса включает значения $0,65 \div 0,72$ в районе 1200 К; $0,68 \div 0,78$ в районе 1400 К и $0,60 \div 0,75$

в районе 2100 К, т.е. нельзя говорить о полной воспроизводимости экспериментальных данных как по этому катоду, так и по катоду с 87 масс. W (рис. 2, б).

Экспериментальные точки в полосах значений $\varepsilon_\lambda = f(T)$ были получены как при повышении температуры, так и при ее снижении, а также как сразу же после первоначального активирования, так и после 30 ч прогрева при 1700 К. Все это свидетельствует в пользу того, что поверхность (ее фазовый состав, состояние) постоянно в процессах роста и снижения температуры, отжига при неизменяющейся температуре испытывает существенные перестройки, влияющие на излучательные свойства катодов в системе ВаНfO₃ – W.

Полоса ε_λ для катода с 87 масс.% лежит в области несколько более низких значений (от 0,5 до 0,78) по сравнению с катодом с 70 масс.% W.

По данным [4], НfO₂ характеризуется в области $T = 1800 - 2200$ К значением $\varepsilon_\lambda = 0,70 \div 0,73$, а для ВаО $\varepsilon_\lambda = 0,73$ при 300 К, т.е. значения спектральной испускательной способности НfO₂ и ВаО практически совпадают. Можно предположить, что соединение ВаНfO₃ будет характеризоваться близким значением ε_λ . Кроме того, ε_λ для вольфрама изменяется в диапазоне 0,454 – 0,429 для области температур 1200 – 2200 К [4]. Измеренные значения ε_λ для катодов ВаНfO₃ – W свидетельствуют о том, что определяющим в излучательной способности является не вольфрам, а гафнат бария. Наличие вольфрама приводит только к некоторому уменьшению значений ε_λ для ВаНfO₃ (в полосах значений).

Результаты измерений интегральных излучательных способностей катодов с 70 и 87 масс.% W также представлены на рис. 2. Поведение ε_T при изменении температуры существенно отличается для катодов с 70 и 87 масс.% W. Так, если ε_T для катода с 70 масс.% W увеличивается с ростом температуры и ход зависимости $\varepsilon_T = f(T)$ такой же и при снижении температуры, то для

катода с 87 масс.% W характерен „температурный гистерезис” ε_T . При снижении температуры ε_T существенно (на $0,10 \div 0,13$) уменьшается по сравнению со значениями, полученными при росте температуры. По данным [4], для НfO₂ $\varepsilon_T = 0,80 \div 0,82$ в области $T = 1000 \div 2000$ К; ВаО: $\varepsilon_T = 0,27$ при $T = 1123 \div 1550$ К; W : $\varepsilon_T = 0,116 - 0,249$ при $T = 1300 - 2200$ К. Значения ε_T от 0,40 до 0,56 для катода с 70 масс.% W и от 0,33 до 0,50 для катода с 87 масс.% W могут свидетельствовать о том, что нагретая поверхность эмиттеров в основном представляет собой соединение ВаНfO₃. „Температурный гистерезис” ε_T (рис. 2, б) говорит, очевидно, о том, что при охлаждении поверхность в большей степени покрыта либо оксидом бария, либо монослоем бария, чем при росте температуры, когда происходит диссоциация ВаНfO₃ и большее испарение ВаО и Ва с поверхности эмиттера.

Таким образом, анализ зависимостей $\varepsilon_\lambda = f(T)$ и $\varepsilon_T = f(T)$ приводит к основному выводу о том, что поверхности исследуемых катодов постоянно претерпевают как структурные перестройки, так и изменения по составу не только при термоциклировании, но и в течение изотермического отжига.

4.3. Особенности импульсной термоэмиссии катодов ВаНfO₃ – W

В [2] исследовалась термоэлектронная эмиссия катодов в системе ВаНfO₃ – W при импульсном токоотборе в режиме одиночных импульсов при длительности высоковольтного импульса $\tau_{\min} = 5$ мкс.

Экспериментальная установка предусматривала возможность увеличения длительности импульса до 2,7 мс; максимальная частота посылок равна 200 Гц.

В работе была изучена зависимость длительности высоковольтного импульса $\tau_{кр}$, при кото-

рой начинается пробой межэлектродного промежутка катод–анод, от величины плотности термоэмиссионного тока в режиме насыщения (в области нормального эффекта Шоттки) при вытягивающем напряжении $U_a = 5$ кВ (напряженность электрического поля $E = 4,6 \cdot 10^6$ В/м).

В табл. 2 представлена указанная выше зависимость, которая характерна для катодов с 29 и 44 масс.% W.

Таблица 2
Длительность $\tau_{кр}$ при различных токоотборах

Плотность термоэмиссионного тока $j_{нас}$, А/см ²	Длительность импульса при пробое $\tau_{кр}$, мкс
0,88	2500
1,84	550
3,40	500
4,50	450
6,00	400
8,00	300
10,00	200
20,00	25

Для катодов с 70 и 87 масс.% W пробоев при увеличении τ до $\tau_{max} = 2.7$ мс не наблюдалось.

На рис. 3 представлена схематическая зависимость формы импульса плотности отбираемого термоэмиссионного тока от его длительности.

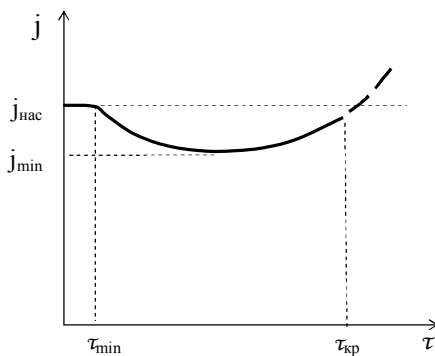


Рис. 3. Зависимость плотности тока термоэмиссии от длительности высоковольтного импульса

Обращает на себя внимание спад плотности тока до j_{min} (так называемая утомляемость катода). Для исследуемых катодов этот спад составлял от 7 до 22 % $j_{нас}$. Пробой межэлектродного промежутка наблюдался, когда величина плотности эмиссионного

тока была как меньше, так и больше $j_{нас}$ (пунктирная линия на рис. 3).

Очевидно, пробой межэлектродного промежутка при $\tau \geq \tau_{кр}$ представляет собой тепловой пробой вследствие увеличения температуры наружной поверхности гафната бария за счет джоулева тепла, выделяющегося в материале катода с большим удельным электрическим сопротивлением (29 и 44 масс.% W).

Утомляемость катодов по [5] представляет собой отравление катода током эмиссии, при этом поверхностный слой обедняется донорами.

Увеличение частоты посылок до 200 Гц не приводит к пробоям при $\tau < \tau_{кр}$, но вызывает при максимальной частоте уменьшение уровня сигнала до двух раз (при максимальных температурах $T \geq 2000$ К).

При этом уменьшение величины отбираемого тока характерно для катодов всех составов как с большим, так и малым содержанием вольфрама. При максимальной частоте посылок давление в области катодно-подогревательного узла и целиком в рабочей камере существенно возрастает (до десяти и более раз).

Уменьшение токоотбора и возрастание давления вызываются, очевидно, возросшим газыделением с анодов и ионной бомбардировкой эмитирующей поверхности.

Таким образом, приведенные отличительные особенности поведения катодов на основе системы ВаНfO₃ – W при импульсном токоотборе свидетельствуют о том, что эти катоды нельзя использовать в высоковольтных длинноимпульсных установках или в установках с непрерывным режимом токоотбора при тех температурах, когда плотность термоэмиссионного тока превышает 1 – 2 А/см².

В том случае, когда необходимо эксплуатировать катоды с отбором плотности тока от 2 до 200 А/см² и более, то наиболее эффективное ис-

пользование катодов системы ВаНfO₃ – W возможно при достаточно коротком высоковольтном импульсе.

Выводы

1. Разработан способ получения композиционного катода на основе системы гафнат бария – вольфрам с различным процентным содержанием компонентов.

2. Впервые определены спектральная ($\lambda = 0,65$ мкм) и интегральная излучательные способности и их зависимости от температуры для катодов с 70 и 87 масс.% W. При этом значения ϵ_λ находятся в достаточно широкой полосе значений, а для катода с 87 масс.% W наблюдается „температурный гистерезис” ϵ_T . Определяющим в излучательных свойствах композиционных катодов является гафнат бария. Зависимости $\epsilon_\lambda = f(T)$ и $\epsilon_T = f(T)$ свидетельствуют о существенной перестройке поверхности катодов при термоциклировании и отжиге.

3. Измеренные значения удельного электрического сопротивления и их зависимости от температуры свидетельствуют о металлическом типе электрической проводимости катодов в системе ВаНfO₃ – W.

4. Увеличение длительности высоковольтного импульса приводит к тепловому пробою межэлектродного промежутка. Получена зависимость длительности импульса, при котором начинается пробой, от величины отбираемой плотности термоэмиссионного тока.

5. Композиционные катоды ВаНfO₃ – W целесообразно использовать в установках с импульсным токоотбором при короткой (~ несколько микросекунд) длине высоковольтного импульса напряжения при отборе плотности тока от 2 до 200 А/см² и более. При небольших токоотборах возможно использование изученных като-

дов в высоковольтных длинноимпульсных установках.

Литература

1. Патент № 51550 від 11.06.2002 / А.О. Таран, Є.К. Островський, С.С. Орданьян. – Надруков. 15.11.2002. – Бюл. № 11.
2. Таран А.А., Островский Е.К., Белан Н.В., Оранский А.И. Высокоэффективный горячепрессованный эмиттер на основе гафната бария с вольфрамом и перспективы его использования в полом катоде // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – № 8 (16). – С. 202 – 206.
3. Снопко В.Н. Спектральные методы оптической пирометрии нагретой поверхности. – Минск: Наука и техника, 1988. – 152 с.
4. Латыев Л.Н., Петров В.А., Чеховский В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник / Под общ. ред. А.Е. Шейдлина. – М.: Энергия, 1974. – 472 с.
5. Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. – М.: Наука, 1968. – 479 с.
6. Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В. Металловедение вольфрама. – М.: Металлургия, 1978. – 224 с.

Поступила в редакцию 23.10.2004

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. И.М. Михайловский, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков.