

УДК 621.3.032.21

А.А.ТАРАН, Е.К.ОСТРОВСКИЙ, Н.В.БЕЛАН, А.И.ОРАНСКИЙ

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского «ХАИ», Украина*

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫЙ ЭМИТТЕР НА ОСНОВЕ ГАФНАТА БАРИЯ С ВОЛЬФРАМОМ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПОЛОМ КАТОДЕ

Представлены результаты экспериментальных исследований термоэмиссионных свойств катодов в системе гафнат бария – вольфрам с различным процентным содержанием компонентов. Показано, что катод 63 масс. % ВаНfO<sub>3</sub> – 37 масс. % W является наиболее эффективным катодом, позволяющим получать плотность термоэмиссионного тока 230 А/см<sup>2</sup> при 2000 К, со сроком службы, как минимум, 100 ч при этой температуре. Кроме того, эмиттер этого состава полностью восстанавливает свои свойства после отравления и характеризуется достаточно низкой скоростью испарения материала эмиттера. Представленные эмиттеры могут представлять интерес для их использования в полых катодах.

**катод, эмиттер, гафнат бария, вольфрам, плотность термоэмиссионного тока, работа выхода электрона**

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

Современное развитие электронной техники и эмиссионной электроники выдвигает целый ряд требований к термоэммиттерам, а точнее говоря к материалу эмиттера, которые крайне сложно выполнять в комплексе и которые достаточно сильно отличаются в зависимости от условий работы эмиттера в каком-то конкретном катодно-подогревательном узле или электронном устройстве.

Если рассмотреть работу эмиттера в полом катоде электрореактивного двигателя (ЭРД), то на первый план выступает требование низкой работы выхода электрона и обеспечения требуемого ресурса работы катода. В настоящее время решаются задачи вывода плазмы полого катода в атмосферу, например, для плавки металлов и др. целей. При этом одной из важнейших проблем становится проблема не только эрозии эмиттера, но и проблема его отравления кислородом и кислородсодержащими газами атмосферы (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO и др.).

Следовательно, разработка новых эмиссионных материалов, новых модификаций термоэммиттеров с заранее заданными свойствами, является весьма актуальной.

### 2. Обзор публикаций и выделение нерешенных задач

Известны оксидные термоэмиссионные катоды на основе оксидов щелочноземельных металлов (Ва, Sr, Са) [1] и целый ряд модификаций оксидных катодов (см., например [2]). Максимальные рабочие температуры оксидных катодов не превышают ~ 1100 К, импрегнированные (пропитанные) катоды могут работать в диапазоне температур до ~ 1400 К. При этом оксидные катоды характеризуются эмиссией ~ 1 А/см<sup>2</sup> при температуре 1000 – 1100 К (в непрерывном режиме токоотбора). В импульсном режиме токоотбора при максимально высоких рабочих температурах возможно снятие токов до 100 А/см<sup>2</sup> и более.

Верхние пределы рабочей температуры и соответственно значение максимальной плотности термоэмиссионного тока  $j_{\max}$  ограничены достаточно высокими значениями скоростей испарения компонентов оксидного катода, что приводит к существенному уменьшению срока его службы, анодному отравлению и испарению катодов. Например, скорость испарения оксида бария ВаО при T = 1400 К составляет  $G = 2 \cdot 10^{-6}$  кг/(м<sup>2</sup>·с) [1].

Необходимо отметить, что в указанных выше областях рабочих температур оксидные катоды очень чувствительны к отравлению кислородсодержащими средами и во многих случаях происходит необратимое отравление (эмиссия не восстанавливается даже после длительного времени отжига).

В [3] исследованы термоэмиссионные свойства гафнатов бария  $\text{BaHfO}_3$ . Изучены эмиссионные свойства составов  $(\text{BaO})_n\text{HfO}_2$ , где  $n = 2; 3; 5; 7$ . Температурная зависимость работы выхода электрона представлена только для  $2\text{BaO}\cdot\text{HfO}_2$  в области температур 850 – 1400 К (работа выхода  $\phi$  возрастает от 2,15 до 2,40 эВ). Для состава  $7\text{BaO}\cdot\text{HfO}_2$  при 900 К  $j = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>,  $\phi = 1,96$  эВ; при  $T = 1250$ , К  $j = 0,37$  А/см<sup>2</sup>,  $\phi = 2,16$  эВ.

Составы типа  $(\text{BaO})_n\text{HfO}_2$  являются двухфазными. Одной из фаз является соединение эквимольного состава  $\text{BaHfO}_3$ , а другой фазой – избыточный оксид бария  $(n - 1)$  BaO. Гафнат бария плавится конгруэнтно при  $T = 2893$  К [4], а температура плавления оксида бария  $T = 2196$  К [1]. В процессе нагрева катод на основе  $\text{BaHfO}_3$  с избытком BaO характеризуется испарением более низкотемпературной фазы BaO с постепенным уменьшением концентрации BaO в материале катода, что приводит к нестабильности эмиссии и уменьшению эмиссионной способности такого катода в процессе его работы.

Сведения по термоэмиссии гафната бария без дополнительного BaO в литературе отсутствуют.

Можно было ожидать, что введение порошка вольфрама в порошок  $\text{BaHfO}_3$  с последующим горячим прессованием смеси приведет к дополнительному восстановлению бария, облегчению процессов активирования, что, в свою очередь, позволит возрасти плотности термоэмиссионного тока, а также приведет к увеличению механической прочности катодов.

Впервые результаты по исследованию термоэмиссионных свойств катодов  $\text{BaHfO}_3 - W$  были доложены на XXI Всесоюзной конференции по

эмиссионной электронике в 1990 г. [5], однако до настоящего времени нет подробного изложения полученных научных результатов в какой-либо статье. Настоящая публикация в определенной мере исправляет это положение.

### 3. Цель исследований

Целями работы являлись:

- 1) изучение термоэмиссионных свойств горячепрессованных катодов на основе системы гафнат бария – вольфрам с различным процентным содержанием компонентов;
- 2) измерение скорости испарения эмиссионно-активной компоненты;
- 3) исследование отравляемости катодов после пребывания на атмосфере и при напуске атмосферы;
- 4) выбор наиболее приемлемого материала для использования в полых катодах ЭРД и при выводе плазмы полого катода в атмосферу.

### 4. Результаты исследований и их обсуждение

Катоды на основе системы гафнат бария – вольфрам получены методом горячего прессования на кафедре химической технологии тонкой технической керамики Технологического института (г. Санкт-Петербург, Россия) под руководством заведующего кафедрой, доктора технических наук, профессора Орданьяна С.С.

Исследовались термоэмиссионные свойства катодов на основе гафната бария с различным процентным содержанием вольфрама (0, 20, 29, 37, 44, 70 и 87 масс. % W). Эксперименты проводились в диодной системе, размещенной в вакуумной камере, которая откачивалась магнитоэлектрическим насосом НМДО-0,1-1. Рабочее давление в области катодов не превышало значений  $5 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-5}$  Па. Осуществлялся одновременный нагрев всех катодов танталовым подогревателем, что обеспечивало одинаковые условия их испытаний. Расстояние между мед-

ными анодами и торцами катодов составляло 1,8 мм. Истинная температура катодов определялась с помощью пирометра ЛОП-72 на модели абсолютно черного тела в каждом катоде. Использовался импульсный токоотбор: длительность импульса  $\tau = 5$  мкс, частота посылок – 0,5 – 4 Гц. Максимальное вытягивающее напряжение достигало 6,5 кВ. Работа выхода рассчитывалась по методу полного тока с точностью  $\pm 0,04$  эВ.

После достижения предельного вакуума проводилось активирование катодов путем ступенчатого (через 25 – 30 К) повышения температуры и выдержки в течение некоторого времени до стабилизации эмиссии при каждой фиксированной температуре.

В начале активирования максимальная работа выхода электрона наблюдалась у состава с 29 % W, а минимальная была у состава с 20 % W.

Процесс активирования проходил в температурном диапазоне 1430 – 1680 К в течение 23 ч. После такого активирования существенных изменений в величинах термоэмиссионного тока не наблюдалось как после отжига при  $T = 1620 - 1750$  К в течение 160 ч, так и последующего отжига при  $T = 1780 - 1950$  К в течение 10 ч. Подъем температуры до 2140 К и отжиг в течение дополнительных 20 ч не приводили к нарушением стабильности эмиссии.

Активирование можно провести и за более короткое время. После выдержки в течение 3 – 4 ч при  $T = 1800$  К имеет место стабилизация эмиссионного тока для всех исследуемых составов катодов.

Довольно длительный процесс первоначального активирования, очевидно, связан как с диссоциацией молекул ВаО, так и с образованием вольфраматов бария ВаWO<sub>4</sub> [6] (возможно, и вольфраматов гафния Hf(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).

На рис. 1 изображены концентрационные зависимости максимальной плотности тока эмиссии при девяти значениях истинных температур (от 1200 до 2000 К).

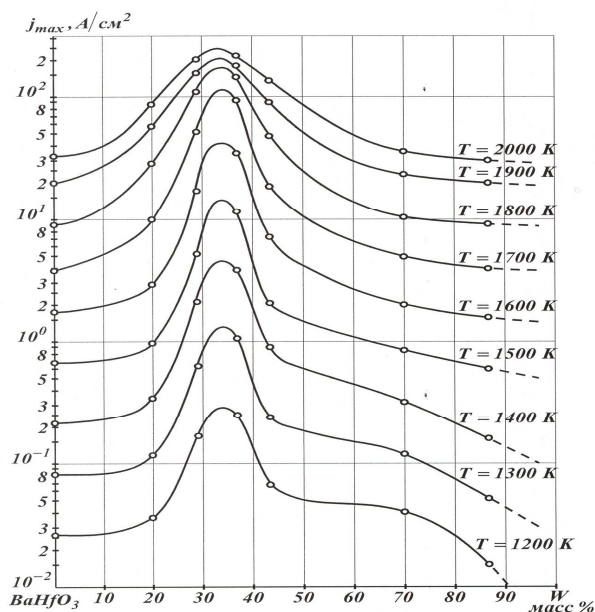


Рис. 1. Концентрационные зависимости максимальной плотности тока эмиссии при различных температурах для системы ВаНfО<sub>3</sub> – W

Состав 62 – 69 масс. % ВаНfО<sub>3</sub> + 31 – 38 масс. % W имеет максимальную плотность тока эмиссии во всей области рабочих температур. При  $T = 1720$  К максимальная плотность тока эмиссии достигает  $100 \text{ А/см}^2$ , а при  $T = 2000$  К составляет  $230 \text{ А/см}^2$  для состава с 37 масс. % W.

При температуре 2000 К катод проработал в течение 100 ч со стабильной эмиссией (более длительная наработка срока службы катода при этой температуре не проводилась).

На рис. 2 приведены температурные зависимости работы выхода электрона для (ВаО)<sub>n</sub>·НfО<sub>2</sub> (по данным [3]), ВаНfО<sub>3</sub> и состава 63 % масс. ВаНfО<sub>3</sub> + 37 % масс. W. Можно сделать однозначный вывод, что горячепрессованный катод гафнат бария – вольфрам с 37% W является наиболее эффективным по сравнению с чистым ВаНfО<sub>3</sub> и катодами с другим содержанием вольфрама. Обратим внимание, что зависимость  $\phi = f(T)$  для ВаНfО<sub>3</sub> получена в работе впервые. Учитывая вышеизложенное, авторами был получен патент [7] на материал для термоэлектронного катода на основе гафнатов бария, отличающихся тем, что он состоит из соеди-

нения ВаНfO<sub>3</sub> и добавки вольфрама W при таком соотношении компонентов:

ВаНfO<sub>3</sub> – (62 – 69) мас. %, W – (31 – 38) мас. %.

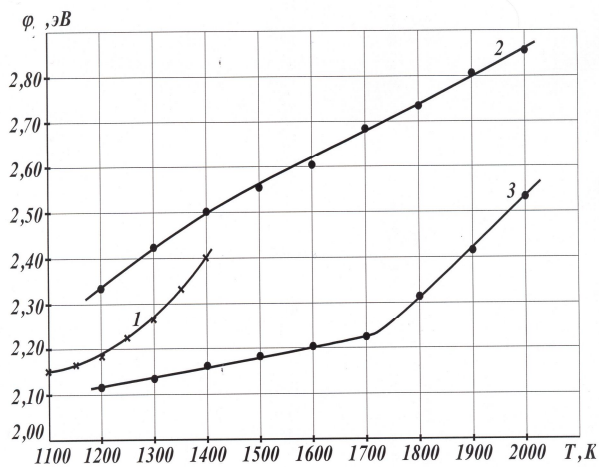


Рис. 2. Температурные зависимости эффективной работы выхода для:

- 1 – (BaO)<sub>n</sub>·HfO<sub>2</sub> [3];
- 2 – ВаНfO<sub>3</sub>;
- 3 – 67 мас. % ВаНfO<sub>3</sub> – 37 мас. % W

Вольтамперные характеристики для катодов всех изученных составов при всех температурах характеризуются нормальным эффектом Шоттки.

После пребывания катодов в остаточной атмосфере при давлении  $p \approx 0,1$  Па имеет место увеличение работы выхода на 0,05 – 0,15 эВ, однако прогрев при  $T = 1620 - 1700$  К в течение 0,5 ч способствует восстановлению эмиссионных свойств катодов. После длительного (более суток) пребывания отактивированных катодов на атмосфере необходим 2ч отжиг при  $T = 1620 - 1700$  К для полного восстановления эмиссии до прежних значений, т.е. наблюдается полная реактивация эмиссионных свойств катодов. Отметим, что полная реактивация имеет место также после прогрева в течение 0,5 ч при 1900 К.

После всех проведенных экспериментов на деталях конструкции диода отсутствовали следы продуктов испарения материала катодов, что свидетельствует о высокой термической устойчивости исследованных катодных материалов. Измеренная

весовым методом скорость испарения компонентов катода состава с 37% W при  $T = 1900$  К равна  $G = (5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$  кг/(м<sup>2</sup>·с), что значительно меньше скорости испарения ВаО при той же температуре  $G = 10^{-2}$  кг/(м<sup>2</sup>·с) [1]).

Таким образом, в результате исследований термоэмиссионных свойств катодов в системе ВаНfO<sub>3</sub> – W установлена максимальная эмиссионная способность у материала катода 63 мас. % ВаНfO<sub>3</sub> + 37 мас. % W (после активирования катодов). Работа выхода этого материала изменяется от 2,11 до 2,23 эВ в диапазоне  $T = 1200 \div 1720$  К и  $\phi = 2,23 - 2,53$  эВ в диапазоне  $T = 1720 \div 2000$  К, т.е. указанный материал катода в системе ВаНfO<sub>3</sub> – W значительно расширяет температурный диапазон работы барьерных термокатодов, сохраняя при этом малую эффективную работу выхода электронов.

Кроме указанных выше экспериментов проводились исследования отравляемости катодов в диапазонах температур от 1300 до 1800 К и давлений от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па.

Катоды с содержанием вольфрама 20, 29, 37 мас. % отравляются во всех исследованных диапазонах температур и давлений. Максимальное отравление имеет место для катода с 29 % W ( $\Delta\phi_{\max} = 0,37$  эВ при  $T = 1320$  К). Для катодов других составов (44, 70, 87% W) наряду с отравлением наблюдалось увеличение термоэмиссионного тока для некоторых интервалов температуры и давления. Максимальную стойкость к отравлению имеет катод с 87% W: снижение работы выхода  $\Delta\phi = 0,14$  эВ при  $p = 1,3 \cdot 10^{-2}$  Па и  $T = 1430$  К.

Рост термоэмиссионного тока и, следовательно, уменьшение работы выхода при напуске атмосферного воздуха, по-видимому, связаны с адсорбцией кислорода на поверхности вольфрама, покрытого барьером, подобно тому, как это имело место в [8]. При увеличении процентного содержания вольфрама в гафнате барьера число эмиссионно-активных центров при адсорбции кислорода возрастает, спо-

способствуя увеличению стойкости к отравлению, что и наблюдалось в проведенных экспериментах.

### Выводы

1. Исследованы термоэмиссионные свойства эмиттеров в системе ВаНfO<sub>3</sub> – W с различным процентным содержанием компонент.

Введение вольфрама приводит к дополнительному восстановлению свободного бария из соединения ВаНfO<sub>3</sub> и, как следствие, к снижению работы выхода электрона.

2. Предлагаемый композиционный материал расширяет температурный диапазон работы бариевых термокатодов.

Для наиболее эффективного термоэмиссионного материала (63 масс.% ВаНfO<sub>3</sub> – 37 масс. % W) в диапазоне температур от 1200 до 1720 К работа выхода электрона изменяется от 2,11 до 2,23 эВ, а в диапазоне от 1720 до 2000 К – от 2,23 до 2,53 эВ.

3. Изучена отравляемость эмиссионного материала ВаНfO<sub>3</sub> – W при напуске атмосферного воздуха. Эмиттеры, проявляющие максимальную эмиссионную способность (20, 29, 37 масс. % W, отравляются во всех исследованных диапазонах температур и давлений. При этом для эмиттеров с более высокой работой выхода электрона (44, 70, 87 масс. % W) в определенных диапазонах температур и давлений имеет место увеличение эмиссионной активности, что связано с образованием адсорбционной системы W–Ва–О.

4. Незначительная скорость испарения ( $G = 5 \cdot 10^{-6}$  кг/(м<sup>2</sup>·с)) при T = 1900 К, отсутствие необратимого отравления после пребывания на атмосфере позволяют рекомендовать горячепрессованный эмиттер на основе системы гафнат бария – вольфрам для использования в полых катодах ЭРД и при выводе плазмы полого катода в атмосферу.

### Литература

1. Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. – М.: Наука, 1968. – 479 с.
2. Киселев А.Б. Металлооксидные катоды электронных приборов. – М.: МФТИ, 2001. – 240 с.
3. Бондаренко Б.В., Ермаков С.В., Царев Б.М. Термоэлектронные свойства гафнатов и ренатов бария // Радиотехника и электроника. – 1961. – Т. 6, № 10. – С. 1773 – 1775.
4. Взаимодействие в системе НfO<sub>2</sub> – SrO, НfO<sub>2</sub> – ВаО и ZrO<sub>2</sub> – ВаО в областях с высоким содержанием НfO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>) / А.В.Шевченко, Л.М.Лопато, Г.И. Герасимюк, З.А.Зайцева //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 9. – С. 1495 – 1499.
5. Высокотемпературный оксидный катод на основе системы гафнат бария – вольфрам / А.А. Таран, Е.К. Островский, С.С. Орданьян, И.К. Хорошилова // В кн.: XXI Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Тез. докл. (т. 1). – Л.: ФТИ, 1990. – С. 212 – 217.
6. Городецкий Д.А., Мельник Ю.П., Скляр В.К. Взаимодействие окиси бария с вольфрамом (100) // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1988. – Т. 52, № 8. – С. 1496 – 1499.
7. Патент № 51550 від 11.06.2002 / А.О. Таран, Є.К. Островський, С.С. Орданьян. – Надруков. 15.11.2002. – Бюл. № 11.
8. Култашев О.К., Макаров А.П., Рожков С.Е. Влияние кислорода на работу выхода пленок электроположительных металлов, адсорбированных на 4d- и 5d-переходных металлах // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1976. – Т. 40, № 12. – С. 2478 – 2483.

Поступила в редакцию 1.06.2004

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