

УДК 537.58 : 533.9.07

С.И. ПЛАНКОВСКИЙ, Е.К. ОСТРОВСКИЙ, Е.В. ЦЕГЕЛЬНИК*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского "ХАИ", Украина***ИМПРЕГНИРОВАННЫЙ КАТОД НА ОСНОВЕ СКАНДАТА БАРИЯ**

Проблемы совершенствования электрофизических установок, использующих электронные пучки большой интенсивности, требуют разработки и исследования нового класса высокотемпературных термоэмиссионных материалов с малой работой выхода электрона. В работе представлены результаты исследования термоэмиссионных свойств катодов, полученных пропиткой вольфрамовой губки сложным оксидом $Ba_3Sc_4O_9$. Исследование отравляемости нагретого катода атмосферным воздухом и многократные контакты холодного катода с атмосферой позволяют рекомендовать такой катод для разборных электрофизических установок: ускорителей заряженных частиц, плазменных атмосферных генераторов (плазмотронов) и электрореактивных двигателей космических летательных аппаратов.

катод, вольфрам, пористая вольфрамовая губка, скандат бария, работа выхода электрона, термоэмиссия

Введение

Постановка проблемы и ее связь с научно-техническими задачами. Совершенствование электрофизических установок (ускорителей плазмы, ускорителей заряженных частиц, плазмотронов и др.), использующих в основе своей работы термоэлектронные катоды, связано с успехами в разработке новых термоэмиссионных материалов.

Одной из важнейших проблем в настоящее время является задача вывода в атмосферу плазмы, которая формируется в термоэмиссионном полом катоде плазмотрона.

При работе термоэмиссионных катодов в плазмотронах важнейшей проблемой становится устойчивость к отравлению материала катода при контакте с атмосферным воздухом, как в процессе работы плазмотрона, так и в период его отключения. Известно, что в состав сухого атмосферного воздуха входят O_2 (23,1 масс. %), N_2 (75,5 масс. %), CO_2 (0,046 масс. %). В воздухе находятся также пары H_2O (до 1,3 масс. %).

В условиях такого агрессивного воздействия разработка новых катодных материалов и совершенствование технологии их изготовления являются весьма актуальными.

Анализ последних исследований и публикаций. Возможность использования термоэмиссионных катодов в сильноточных дуговых плазмотронах определяется, прежде всего, максимально допустимым уровнем температуры катода до 1560 К при сохранении низкой работы выхода электрона $\phi_e = 2,1 \dots 2,5$ эВ, малой скоростью испарения и устойчивостью к отравлению атмосферным воздухом.

В настоящее время в качестве эмиссионно-активных материалов с низкой работой выхода в электронной технике широко применяются смешанные оксиды на основе щелочноземельных металлов ($BaO + SrO + CaO$). Максимальная рабочая температура таких катодов 1300 К. Работа выхода электрона такого оксидного катода минимальна среди всех типов эффективных термокатодов и может быть рассчитана по формуле [1]

$$\phi_T = 1,1 + 4 \cdot 10^{-4} T.$$

Оксидным катодам свойственно искрение при отборе токов плотностью ≈ 1 А/см². Это связано с перегревом поверхностного слоя полупроводникового оксидного катода отбираемым электронным током. Искрение, если его ничем не ограничить, может привести к быстрому полному разрушению катода.

Верхний предел рабочей температуры оксидного катода может быть повышен до ~ 1400 К переходом к технологии импрегнированных (пропитанных) катодов. По этой технологии пористая вольфрамовая (*W*) губка пропитывается расплавом тройного оксида ШЗМ ($BaO + SrO + CaO$) [2]. Технология изготовления таких катодов сложнее, чем обычных оксидных катодов, но при непрерывном токоотборе от 0,5 А/см² и выше их срок службы превосходит срок службы оксидных катодов.

Общий вывод, который следует из проведенных расчётов и экспериментальных данных, состоит в том, что необходимый уровень плотности тока эмиссии электронов $j = 9...10$ А/см² в течении ресурса 1000...2000 ч не может быть получен на импрегнированных катодах, пропитанных эмиссионно активными составами, разработанными для вакуумных электронных приборов. Причина в том, что рабочая температура катода плазмотрона 1550 К приближается к температурам плавления составов пропитки [2]. Так температуры плавления для составов:

- алюмината бария $3BaO \cdot 0,5CaO \cdot Al_2O_3$ – 1750 К;
- алюмосиликата бария $3BaO \cdot CaO \cdot 0,25SiO \cdot Al_2O_3$ – 1820 К;
- вольфрамата бария $BaWO_6$ () – 1920 К.

Высокая рабочая температура катода плазмотрона вызывает интенсивное испарение BaO с поверхности катода, а взаимодействие *W* с атомарным кислородом увеличивает разрушение вольфрамовой губки. Оба этих процесса значительно сокращают срок службы таких катодов в плазмотроне до сотен часов.

Результаты исследований и их обсуждение

В работе проведен поиск и исследование материала катода для плазмотрона с повышенной температурой плавления (выше 2000 К) в группе соединений оксидов ШЗМ с оксидами редкоземельных металлов (РЗМ).

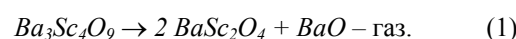
Оксид бария (BaO) образует с оксидами ланто-

ноидов (от *La* –лантана до *Lu* – лютоция) и оксидом скандия (Sc_2O_3) соединения с большим содержанием оксида бария. Большое содержание BaO делает перспективным именно соединение $Ba_3Sc_4O_9$ в качестве термоэмиссионного материала для катодов плазмотронов.

Важным фактором, определяющим срок службы катодов атмосферных плазмотронов, является устойчивость их при контакте с воздухом и особенно с влагой, содержащейся в атмосфере, которая может достигать 2 мас. %. В это смысле, как показывают эксперименты, соединение $Ba_3Sc_4O_9$ единственное в системе сложных оксидов РЗМ, которое не гидролизуется даже парами воды при 25°С и относительной влажности 100%.

По данным работы [3] катоды на основе $Ba_3Sc_4O_9$ и молибденового порошка при 1100°С имеют работу выхода электронов $\phi_T = 2$ эВ. Вторая возможная фаза в таком соединении с недостатком *Ba* – это $BaSc_2O_4$. Катоды структуры $BaSc_2O_4$ и молибденового порошка отличаются высокой работой выхода электронов $\phi_T = 3$ эВ и не могут представлять практического интереса как эффективные термоэммиттеры.

Термическую устойчивость структуры $Ba_3Sc_4O_9$ можно характеризовать величиной давления паров BaO над поверхностью катода при реакции



Давление паров оксида бария (BaO) газа, образующегося над поверхностью $Ba_3Sc_4O_9$ по реакции (1), даётся формулой

$$\lg P_{BaO} = - 24980/T + 10,5 \text{ мм. рт.ст.} \quad (2)$$

и представлено графиком на рис.1.

Рассчитанные значения давления паров (BaO) над скандатом бария на 1 порядок ниже, чем над алюминатным катодом $(BaO)0,5 CaO Al_2O_3$, что делает перспективным использование соединения $Ba_3Sc_4O_9$ в плазмотронах.

По оценкам рабочая температура скандат бариевого катода в режиме низковольтной диффузной

дуги не превышает 1250°C (1523 K). При такой температуре давление (BaO) под поверхностью катода $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст.

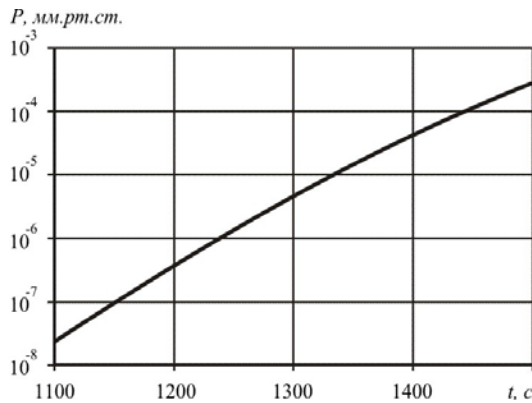


Рис. 1. Давление паров оксида бария (BaO) над твердой поверхностью скандата бария $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$

Несмотря на неравновесный характер процесса испарения (BaO) с открытой поверхности, для определения скорости испарения можно использовать формулу Ленгмюра [4]

$$G = \frac{P}{\sqrt{2\pi\mu RT}}, \quad [\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})], \quad (3)$$

где P – равновесное давление пара (BaO); $R = 8.31$ Дж/(моль·К); μ – молярный вес газовой молекулы (для BaO составляет $0,153$ кг/моль).

Расчёт скорости испарения BaO со скандатного катода при рабочей температуре 1523 K по (3) даёт значение $G = 9 \cdot 10^{-7}$ кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$).

Экспериментально скорость испарения катода проверялась весовым способом. Для этого катоды предварительно взвешивались на аналитических весах с точностью 10^{-4} г. Повторное взвешивание через 105 ч работы катода при температуре $T = 1523\text{ K}$ показало значение скорости испарения $G = 5 \cdot 10^{-8}$ кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$). Такое расхождение расчёта и эксперимента [5] требует, более длительных во времени дополнительных экспериментальных исследований.

В работах [6 – 8] изучались катоды, приготовленные в виде покрытий эмиссионно-активного состава на вольфрамовой ленте с малым запасом эмиссионно-активного состава. Такая технология

изготовления катодов может быть использована для проведения экспресс измерений эмиссионных свойств материала катода в вакууме.

Полученные результаты стимулируют разработчиков катодов на совершенствование, как состава высокотемпературных сложных оксидов, так и самое главное, технологии изготовления импрегнированных катодов.

Технология изготовления катода $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9 + W$

У таких катодов на основе оксидов ЦЗМ заранее изготовленная губка из W , $W - Re$ или $W - Mo$ пропитывается эмиссионно-активным составом.

Для получения катодов на основе скандата бария и вольфрама была использована следующая технология. На первом этапе карбонат BaCO_3 и оксид скандия Sc_2O_3 марки «Г», смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу соединения $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$. Затем состав прессовали в образцы диаметром 60 мм и высотой 5 мм. Синтез проводили нагревом на воздухе при 1400°C в течении 2 ч. После измельчения образцов проводилось повторное прессование и спекание при 1400°C в течении 4 ч для улучшения гомогенности состава. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный материал однофазный (все линии соответствуют соединению $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$). В дальнейшем синтезированный материал измельчали до размеров частиц 40...60 мкм.

По данным исследований показано, что изменение пористости губки в пределах 20...50% не существенно влияет на ток эмиссии электронов. Существенным недостатком всех пропитанных катодов является сложность выполнения условий пропитки. Важнейшее из них – это длительное, медленное разложение карбонатов с одновременным обезгаживанием нагреваемого катода. Этот процесс весьма критичен к температуре. ускорение нагрева без хорошего обезгаживания $P = 5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. приводит к нежелательному глубокому окислению вольфрамовой губки.

В нашем случае пропитка вольфрамовой губки пористостью 30% проводилась в расплаве $Ba_3Sc_4O_9$ в условиях вакуума $2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при нагреве электрической дугой в режиме тлеющего разряда в среде аргона.

Экспериментальный стенд измерения термоэмиссии катодов

Экспериментальный стенд подробно описан в работе [5] и содержит:

- вакуумную камеру с расположенным внутри экспериментальным диодом (катодом и анодом);
- электромагнитный высоковакуумный насос НОРД-100 с уровнем рабочего вакуума $10^{-8} \dots 10^{-4}$ мм.рт.ст.;
- блок накала катодов;
- генератор высоковольтных прямоугольных импульсов $U = 0,25 \dots 8$ кВ, регулируемой длительности $\tau = 5 \dots 2500$ мкс и частотой посылок импульсов $\nu = 1 \dots 400$ Гц.

Соотношение действительной и яркостной температур для катода $Ba_3Sc_4O_9 + W$

Симметричная конструкция нагревателя обеспечивала равномерный подвод тепла к боковой поверхности цилиндрического катода. Система тепловых экранов позволяла получить одинаковую температуру на эмиссионном торце цилиндрического катода и со стороны измерения температуры. Температура на поверхности катода измерялась оптическим пирометром ЛОП-72. Нижний предел температуры измерений 760 °С. Соотношение между яркостной и действительной температурами для исследуемого катодного материала установлено с помощью модели абсолютно черного тела в материале катода. Поправка к яркостной температуре для катода $Ba_3Sc_4O_9 + W$ приведена на рис. 2.

Активирование катода

Активирование термоэмиссионных катодов в высоком вакууме при его подогреве до рабочих температур не только уменьшает работу выхода электрона с катода, но и улучшает равномерность

эмиссии электронов по поверхности катода. Процесс активирования при повышении температуры на катоде способствует освобождению кристаллов $Ba_3Sc_4O_9$ от избыточного O_2 и CO_2 и приводит к появлению избытку Ba в объеме кристаллов и на поверхности катодов. Это приводит к концентрации электронов на донорных уровнях эмиссионно-активных кристаллов $Ba_3Sc_4O_9$ как внутри, так и на поверхности кристаллов.

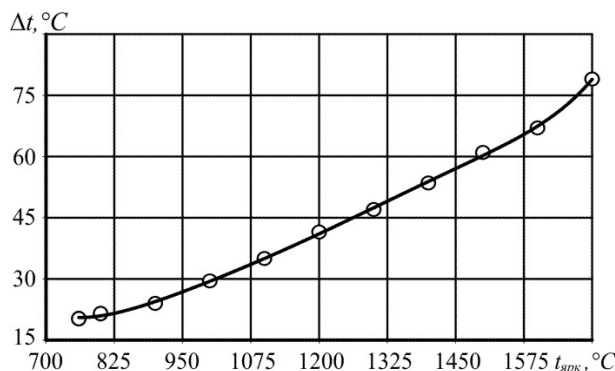


Рис. 2. Поправка к яркостной температуре для $Ba_3Sc_4O_9 + W$ катода

В процессе активирования не допускалось понижение вакуума хуже $P = 5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Окончание процесса активирования устанавливалось проверкой стабильности тока эмиссии электронов в течении последних часов работы. Как правило, окончательная температура активирования не превышает 1550 К. В процессе активирования при отборе тока эмиссии наблюдаются вспышки микропробоев на столе импульса тока. Это указывает на неравномерность процесса активирования по всей поверхности катода. После окончания активирования нестабильности на столе импульса исчезали, что характерно для всех $W - Ba$ катодов.

Процессы, происходящие на поверхности вольфрамовой губки

Вопрос о механизме работы катодов, пропитанных смешанными оксидами (BaO, SrO, CaO), а также сложных оксидов типа скандатов и гафнатов бария, на сегодняшний день можно считать в основном решенным. Доказано, что эмиттирующая поверхность вольфрамовой губки катода покрыта слоем полупроводниковых кристаллитов в виде твер-

дых растворов $(BaSrCa)O$ с размерами кристаллитов $\sim 0,5$ мкм, либо кристаллитов $(BaSc)O$. Кристаллиты покрывают и металлическую часть поверхности катода, при этом образуя не двумерные, а трёхмерные соединения, толщиной до сотни ангстрем. Пропитанный оксидами $W - Ba$ катод при низких температурах следует рассматривать как донорный полупроводник с поверхностными донорными уровнями, связанными с избытком Ba и кислорода на эмитирующей поверхности.

На рис. 3 представлены эмиссионные изображения активированных пропитанных катодов при температуре $T = 1200$ К, которые показывают, что 50% поверхности занято пятнами с работой выхода $\phi_1 = 2,3$ эВ на которых заметны более мелкие пятна с особо большой активностью $\phi_2 = 1,9$ эВ. Пятна с малой работой выхода в основном располагаются вокруг пор по границам кристаллитов полупроводников [1].

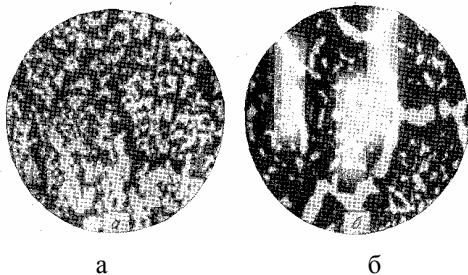


Рис. 3. Эмиссионное изображение импрегнированного катода а – до активирования; б – после активирования

Термоэлектронная эмиссия $Ba_3Sc_4O_9 + W$ в вакууме. Обработка результатов измерений

Экспериментально эмиссия электронов изучалась в экспериментальном диоде плоской конструкции, позволяющей контролировать температуру на эмитирующей поверхности катода в условиях высокого вакуума. Измеряемая зависимость плотности тока эмиссии j (A/cm^2) от напряжения U (В) в импульсе при постоянной истинной температуре эмитирующей поверхности катода ($T_{ист}$) носит название вольтамперной характеристики диода (ВАХ). На ВАХ (рис. 4) отмечаются две области: I – область

отрицательного объемного заряда электронов вблизи катода (нелинейный участок вольт-амперной характеристики) и область токов насыщения – II. В области I линии напряженности электрического поля, начинающиеся на аноде, не доходят до катода и заканчиваются на отрицательных объемных зарядах электронов вблизи катода. При отборе больших токов эмиссии величина объемного заряда у катода оказывается достаточно большой, а напряженность поля у поверхности катода имеет отрицательный знак и препятствует прохождению электронов на анод (рис. 4).

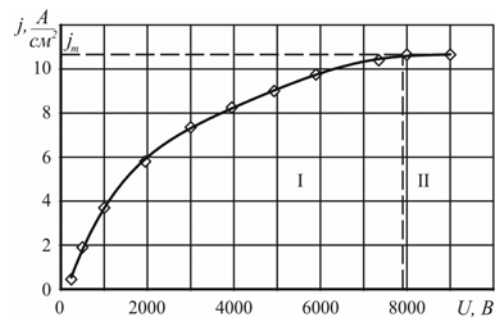


Рис. 4. Вольтамперная характеристика катода после $Ba_3Sc_4O_9 + W$ губка активирования.

$$T_{ист} = 1567 \text{ К}, j_m = 10,65 \text{ А/см}^2:$$

I – область токов, ограниченных объемным зарядом электронов;
II – область токов насыщения

Распределение напряжения в плоском диоде с учетом объемного заряда электронов, представленное на рис. 5, позволяет сформулировать подход к определению напряженности поля E у поверхности катода и величины, приведенной к нулевому полю плотности тока j_0 .

Для вольтамперной характеристики максимальное значение напряжения высоковольтных импульсов не превышает $U = 9 \cdot 10^3$ В. Такое напряжение соответствует токоотбору с максимальной плотностью тока эмиссии j_m (рис. 4).

Распределение напряжения U в диоде, соответствующее границе областей I и II, описывается кривой 4 на рис. 5. Только в этом случае напряженность поля катода $\vec{E} = -gradU$ равна нулю у поверхности катода.

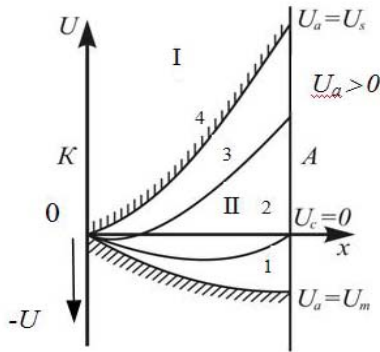


Рис. 5. Распределение потенциала в зазоре катод-анод плоского диода в режиме объемного заряда электронов:

- A – анод; К – катод;
- I – область токов насыщения;
- II – область токов, ограниченных пространственным зарядом;
- 4 – напряжение на границе двух областей (I, II)

Из экспериментальной ВАХ следует, что с ростом напряжения выше 8000 В плотность тока насыщения j_m непрерывно возрастает при увеличении электрического поля E у поверхности катода. Это явление получило название нормального эффекта Шоттки.

Наиболее существенное влияние эффекта Шоттки на величину плотности тока эмиссии катода сказывается в дуговом разряде.

Для дугового разряда характерным является наличие узкой зоны прикатодного падения потенциала U_k , протяженностью $d = 10^{-6}$ м.

В случае использования вольфрам-бариевого ($W-Ba$) катода с работой выхода электрона $\phi = 2,3$ эВ и плазмообразующего газа Ar с потенциалом ионизации $U_i = 15,7$ эВ, прикатодное падение потенциала $U_k = 10$ В. Следовательно, напряженность электрического поля в прикатодной зоне составляет $E_k = U_k/d = 1 \cdot 10^7$ В/м.

Такой напряженности поля явно недостаточно для автоэлектронной эмиссии, которая требует напряженности электрического поля $E \geq 10^8$ В/м.

Уравнение термоэлектронной эмиссии Ричардсона-Дэшмана с поправкой на нормальный эффект Шоттки для полупроводниковых катодов имеет вид

$$j = 120,4T^2 \exp \left[-e\tilde{\phi}_T - e\sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} \right)} / (kT) \right], \quad (3)$$

где $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ (Кл) – заряд электрона; $\epsilon = 5$ – диэлектрическая проницаемость оксидов ШЗМ; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ (Ф/м); $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ (Дж/К); $\tilde{\phi}_T$ – эффективная работа выхода электрона в (эВ) при температуре T ; E – напряженность электрического поля у поверхности катода (В/м); j – плотность тока насыщения электронов при наличии электрического поля у поверхности катода (А/см²) [5].

Вклад отдельно нормального эффекта Шоттки выделим, преобразовав уравнение (3) к виду

$$j = 120,4T^2 \exp \left(-\frac{e\phi_T}{kT} \right) \exp \left[-\sqrt{\frac{e^3 \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} \right) \sqrt{E}}{4\pi\epsilon_0 k^2}} \frac{\sqrt{E}}{T} \right], \quad (4)$$

где $j_0 = 120,4T^2 \exp \left(-\frac{e\phi_T}{kT} \right).$ (5)

Выражение (5) представляет собой уравнение Ричардсона-Дэшмана без учета поправки на эффект Шоттки и определяет плотность тока эмиссии электронов j_0 (А/см²) в области токов насыщения при $E = 0$ у поверхности катода. Подстановка констант в уравнение (4) упрощает запись уравнения Ричардсона-Дэшмана с поправкой Шоттки для полупроводниковых катодов

$$j = j_0 \exp \left(\frac{0,35916\sqrt{E}}{T} \right). \quad (6)$$

Для рабочей температуры скандатного катода $T = 1553$ К; $j_0 = 10,65$ А/см² и напряженность поля у катода $E = 10^7$ В/м расчёт плотности тока эмиссии по уравнению (6), учитывающем поправку на нормальный эффект Шоттки даёт значение $j = 22,2$ А/см².

Как видно, наличие большой напряженности электрического поля вблизи катода увеличивает плотность тока в 2 раза.

Наиболее важной характеристикой катодов плазмотронов является устойчивость электронной эмиссии к отравлению атмосферным воздухом в процессе

работы плазмотрона в горячем состоянии. Такие измерения для скандатного катода представлены на рис. 6 в виде относительного изменения плотности тока эмиссии электронов j/j_0 в зависимости от давления атмосферного воздуха в области катода при рабочей температуре катода $T = 1572 \text{ К}$ ($j_0 = 9 \text{ А/см}^2$).

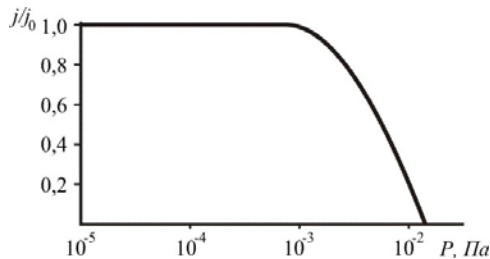


Рис. 6. Изменение эмиссии пропитанного катода ($Ba_3Sc_4O_9 + W$) при напуске атмосферы

Зависимость $j/j_0 = f(P)$ позволяет установить допустимое парциальное давление атмосферного воздуха в области катода плазмотрона, не вызывающего глубокого отравления катода – это $P = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

Выводы

1. Разработан синтез соединения $Ba_3Sc_4O_9$ и технология пропитки W губки этим соединением в расплаве.
2. Экспериментально установлено соотношение яркостной и действительной температур для катода в рабочем диапазоне температур $760 \dots 1500^\circ\text{C}$.
3. Исследованы термоэмиссионные свойства импрегнированных катодов из $Ba_3Sc_4O_9 + W$ в режиме отбора больших токов эмиссии электронов при высоких температурах катода.
4. Установлено влияние нормального эффекта Шоттки на величину плотности тока эмиссии электронов с катода в плазме дугового разряда.
5. Экспериментально изучена степень отравления импрегнированного катода $Ba_3Sc_4O_9 + W$ атмосферным воздухом. Определён предел парциального давления атмосферного воздуха в области катода $P = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, выше которого катод испытывает глубокое отравление.

Работа выполнена при поддержке ДФФД в рамках проекта Ф25.4/112.

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. Синтез и исследование термической устойчивости и эмиссионной способности скандатов бария / И.В. Юдинская, М.В. Паромова, Л.Н. Лыкова, В.А. Левицкий // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – Т. 11, № 10. – С. 1805-1808.
4. Авербэ Р.Г., Никольский С.С. О сохранении постоянства состава двойных сплавов при их исполнении с открытой поверхности в вакуум // Теплофизика высоких температур. – 1963. – Т. 1, № 1. – С. 39-44.
5. Разработка методов проектирования и технологических процессов изготовления высокоресурсных плазменных генераторов: Отчет о НИР (заключит.) // Х.: НАКУ «ХАИ». – № ГР 0104U003145. – 2005. – 254 с.
6. Прямокальные катоды на основе сложных соединений бария / Е.Т. Кучеренко, З.П. Королева, С.Н. Персиянова и др. // Электронная техника. Сер. 3. Газоразряд. приборы. – 1970. – № 4. – С. 86-90.
7. Кучеренко Е.Т., Макосеевская Л.Н. Исследование эмиссионных характеристик и теплоты выпаривания прямокальных катодов с новым эмиссионным покрытием // Вестник Киевского университета. Серия физика. – 1972. – № 13. – С. 104-108.
8. Исследование работы прямокальных катодов на основании сложных соединений бария в среде водорода и инертных газов / Е.Т. Кучеренко, З.П. Королева, С.Н. Персиянова и др. // Вестник Киевского университета. Серия физика. – 1973. – № 14. – С. 105-108.

Поступила в редакцию 25.12.2007

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Г.И. Костюк, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков