

УДК 621.3.032.21

А.А. ТАРАН, А.П. КИСЛИЦЫН

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

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{BaHfO}_3\text{-W}$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ТОКООТБОРЕ

*Представлены результаты рентгенодифрактометрических и электронно-микроскопических исследований состава и структуры поверхности и приповерхностных слоев высокотемпературных композиционных катодных материалов на основе гафната бария с вольфрамом с различным процентным содержанием компонент. Исходная структура этих эмиттеров представляет собой в основном зерна вольфрама и гафнат бария с небольшим количеством оксида бария. В процессе активирования на поверхности катода образуется пористый слой гафния. Площадь пор составляет 10...15 % от общей эмитирующей поверхности. Под верхним слоем находится промежуточный слой твердых растворов бария, гафния, вольфрама и их химических соединений (с нарушенной стехиометрией). Высокая эмиссионная активность этих материалов обусловлена адсорбцией бария на гафнии. Барий при этом диффундирует через развитую систему пор.*

**Ключевые слова:** катод, гафнат бария, вольфрам, адсорбция, работа выхода электрона.

### 1. Общая постановка проблемы, связь с научно-практическими задачами, обзор публикаций и анализ нерешенных проблем

Для ракетно-космической техники и высокоэлектронной электроники всегда было актуальным использование таких термоэмиссионных катодных материалов, которые позволяли бы значительно уменьшить энергетические затраты на их нагрев до рабочих температур без потери величины эмиссионного тока, т.е. материалов с более низким значением работы выхода электрона.

Среди перспективных катодных материалов можно выделить новые высокотемпературные оксидные катодные материалы на основе скандатов или гафнатов бария.

В работах [1–3] описан способ получения прессованных композиционных высокотемпературных оксидных катодов на основе системы гафнат бария-вольфрам с различным процентным содержанием компонентов и представлены результаты исследований термоэмиссионных свойств катодных материалов в системе  $\text{BaHfO}_3\text{-W}$  в импульсном режиме токоотбора. Было показано, что введение мелкодисперсного вольфрама приводит к интенсификации восстановления свободного бария из соединения  $\text{BaHfO}_3$  и, как следствие, к снижению работы выхода электрона при образовании адсорбционной системы барий на гафнии.

Предложенный композиционный материал значительно расширяет температурный диапазон работы бариевых термокатодов. Для наиболее эффек-

тивного термоэмиссионного материала (63 мас. %  $\text{BaHfO}_3$  – 37 мас. % 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. При  $T = 2000$  К плотность термоэмиссионного тока достигает значений 230 А/см<sup>2</sup>.

Однако до настоящего времени не представлены подробные исследования исходной структуры катодов на основе  $\text{BaHfO}_3\text{-W}$ , изменения структуры и состава поверхности и приповерхностных слоев этих катодных материалов в процессе их активирования и при импульсном токоотборе.

Настоящая работа посвящена исследованию изменений структуры и состава поверхности материалов  $\text{BaHfO}_3\text{-W}$  с привлечением рентгенодифрактометрического и электронно-микроскопического методов анализа.

### 2. Цель исследований

Целью проведенных исследований явилось изучение состава и структуры катодов в системе  $\text{BaHfO}_3\text{-W}$  до и после проведения эмиссионных испытаний, а также выяснение влияния состава и структуры эмитирующей поверхности на термоэмиссионную активность таких материалов.

### 3. Результаты исследований

Исследования структуры и состава поверхности, приповерхностных слоев и объема катодных материалов выполнялись с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5 и растрового электронного микроскопа РЭМ-106 с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором ЭДАР.

Рассмотрим вначале результаты качественного и количественного рентгенодифрактометрического анализа образцов катодов, который проводился на дифрактометре ДРОН-1,5 в  $\text{Cu K}_\beta$  - излучении. В качестве монохроматора использовался кристалл пиролитического графита (отражение  $\{002\}$ ). Изучался фазовый состав пяти катодов, прошедших эмиссионные испытания: индивидуального  $\text{BaHfO}_3$ , катодов в системе  $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$  с 29, 44, 70 и 87 мас. % W.

Проведенные исследования показывают, что все изученные катоды характеризуются наличием приповерхностного слоя толщиной до 10–20 мкм, фазовый состав которого существенно отличается от состава объема образцов (табл. 1). Фазовый состав объема изучался после измельчения образцов.

В объеме катодов в системе  $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$  фиксируются только линии гафната бария и вольфрама, а в образце индивидуального  $\text{BaHfO}_3$  зафиксировано наличие небольшого содержания  $\text{BaO}$ .

При изучении состава приповерхностного слоя для образца с 44 мас. % W по неустановленной причине наблюдается очень слабая интенсивность отражения, что не позволяет идентифицировать фазы в этом слое. Для других образцов с вольфрамом фиксируются интенсивные линии фаз, которые не удалось расшифровать. Вполне возможно, что такими фазами являются гафнат бария, вольфраматы гафния и бария с нарушенной стехиометрией по барию и гафнию (или их твердые растворы).

Таким образом, проведенные рентгенодифрактометрические исследования катодов не позволили достоверно определить фазовый состав приповерхностного слоя.

В дальнейшем проводились исследования структуры и состава поверхности катодов на основе  $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$  на растровом электронном микроскопе РЭМ-106. Вначале рассмотрим структуру и состав поверхности наиболее эмиссионно-активного катодного материала 63 мас. %  $\text{BaHfO}_3 - 37$  мас. % W.

Исходная структура поверхности представлена на рис. 1.

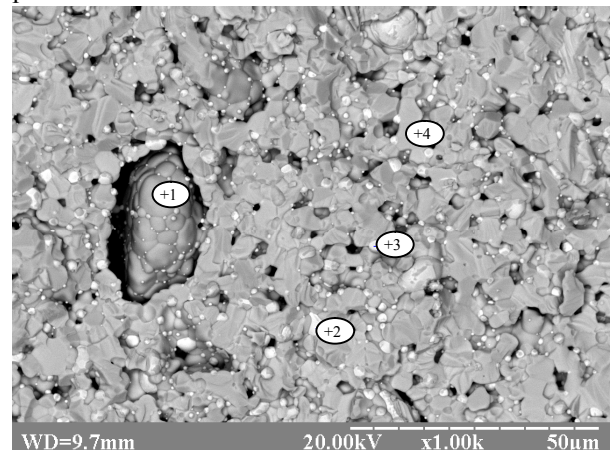


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности 63 мас. %  $\text{BaHfO}_3 - 37$  мас. % W до эмиссионных испытаний

Поверхность этого материала состоит из различных зерен и характеризуется достаточно высокой пористостью. Серые области (точки 1 и 4) представляют собой в основном гафнат бария с небольшим количеством оксида бария  $\text{BaO}$ . При этом фиксируется достаточно большое количество кислорода, находящегося на поверхности и в объеме этих областей из  $\text{BaHfO}_3$  и  $\text{BaO}$ . Светлые области (точки 2 и 3) представляют собой частицы вольфрама с небольшим количеством бария и гафния. Размеры частиц вольфрама меняются от 0,2 до 3 мкм. После эмиссионных испытаний структура и состав поверхности претерпевают существенные изменения (рис. 2).

На поверхности образуется довольно своеобразная «волнистая» структура, состоящая из очень пористого слоя металлического гафния, в котором не фиксируются кислород, барий, вольфрам и другие элементы. Например, в точке 3 по результатам дисперсионного рентгеновского анализа содержание Hf составляет 100 %.

Таблица 1

Фазовый состав катодов  $\text{BaHfO}_3 - \text{W}$  после эмиссионных испытаний по результатам рентгенодифрактометрических исследований

Материал катода	Приповерхностный слой	Объем
$\text{BaHfO}_3$	$\text{BaO}$ , $\text{BaHfO}_3$ : интенсивность линий $\text{BaO}$ выше интенсивностей линий $\text{BaHfO}_3$ . Наличие текстуры $\text{BaO}$	> 98 % $\text{BaHfO}_3$ ~ 1-2 % $\text{BaO}$
71 мас. % $\text{BaHfO}_3 - 29$ мас. % W	Неустановленные фазы, $\text{BaHfO}_3$ , W, $\text{BaO}$ (< 1-2 %)	$\text{BaHfO}_3$ , W
66 мас. % $\text{BaHfO}_3 - 44$ мас. % W	Фазовый состав определить невозможно из-за очень слабой интенсивности отражения	$\text{BaHfO}_3$ , W
30 мас. % $\text{BaHfO}_3 - 70$ мас. % W	Неустановленные фазы (интенсивные линии), слабые линии $\text{BaHfO}_3$ , W, $\text{BaO}$	$\text{BaHfO}_3$ , W
13 мас. % $\text{BaHfO}_3 - 87$ мас. % W	W, $\text{BaO}$ (~ 1-2 %), $\text{BaHfO}_3$ (слабые линии, наличие текстуры), неустановленные фазы (интенсивные линии)	$\text{BaHfO}_3$ , W

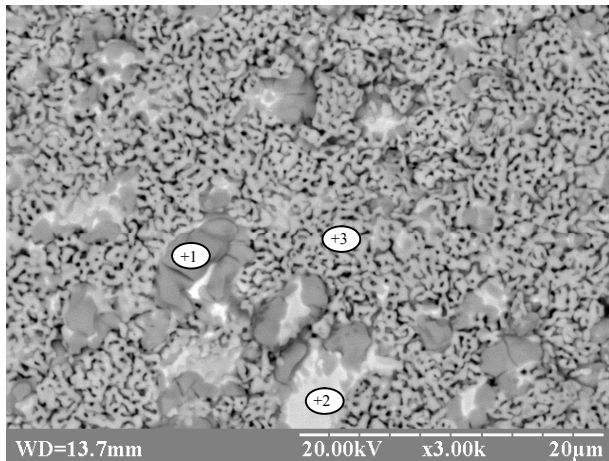


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности 63 мас. % ВаНfO<sub>3</sub>–37 мас. % W после эмиссионных испытаний

Площадь пор на поверхности катода составляет 10 – 15 % от общей площади эмитирующей поверхности.

Светлые участки (точка 2) поверхности представляют собой частицы вольфрама с адсорбированным гафнием.

Кроме того, на поверхности наблюдаются серые области (см. точку 1 на рис. 2) с характерными размерами от 1 до 5 мкм и больше, которые по данным рентгеновского микроанализа представляют собой зерна вольфрама со слоем вольфрамата гафния Hf(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 3).

Исследования структуры и состава поверхности катодов с большим содержанием вольфрама (70 и 87 мас. % W) показывают (рис. 4) практически ту же структуру и состав поверхности, которая характерна для катодного материала с 37 мас. % W за исключением возросшего количества областей с вольфраматом гафния и частиц (зерен) вольфрама.

Таким образом, учитывая результаты рентгенодифрактометрических, электронно-микроскопических исследований с рентгеновским микроанализом, можно представить следующую структуру активированного катода на основе ВаНfO<sub>3</sub> с W (рис. 5).

Объем катода состоит из гафната бария и вольфрама. Непосредственно на поверхности катода находится слой гафния (толщиной, как минимум, 1 мкм). Под верхним слоем гафния находится про-

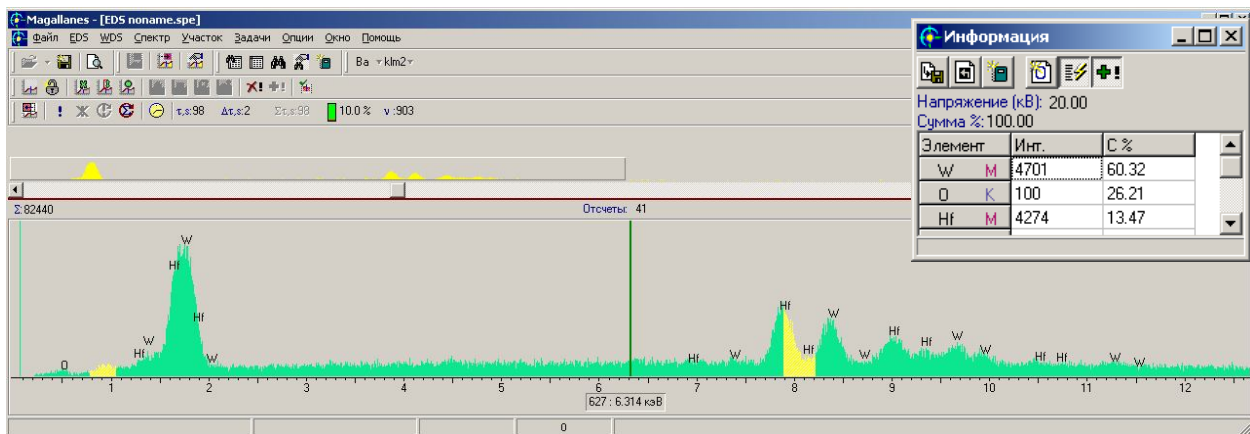
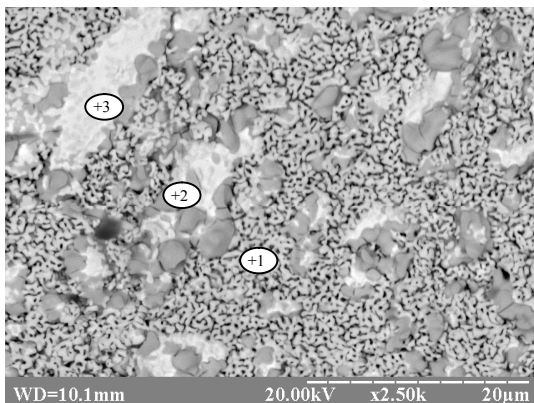
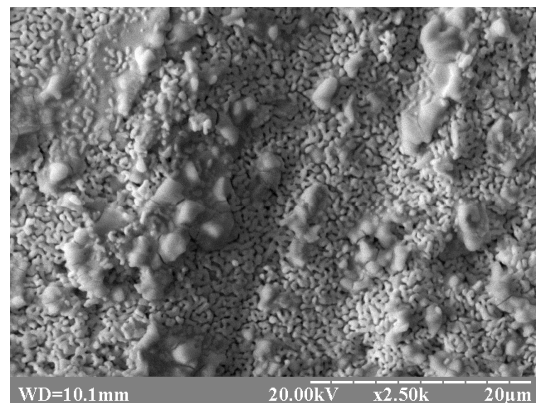


Рис. 3. Энергетический спектр рентгеновского излучения и состав поверхности в массовых процентах в точке 1 рис. 2



а



б

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности катода 30 мас. % ВаНfO<sub>3</sub> – 70 мас. % W после эмиссионных испытаний: а – в первичных электронах; б – во вторичных электронах

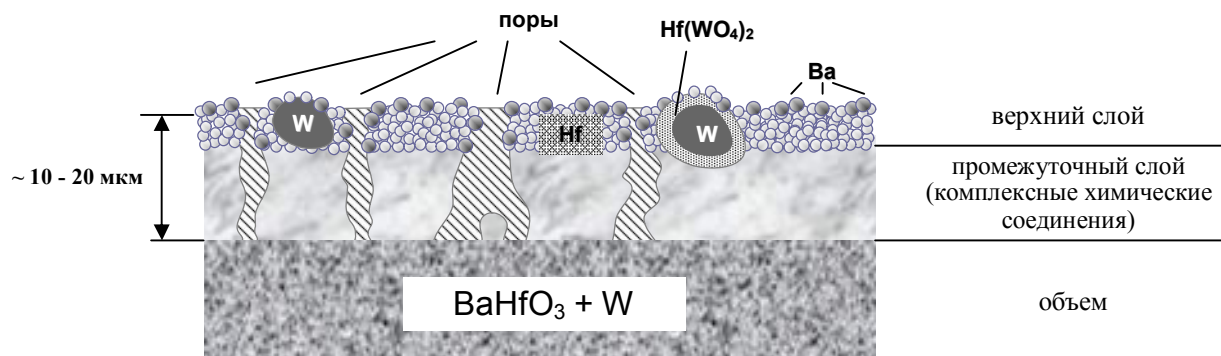


Рис. 5. Схематическая структура активированного катода в системе ВаНfО<sub>3</sub> – W (поперечное сечение)

межуточный слой со смесью и твердыми растворами соединений бария, гафния и вольфрама (с нарушенной стехиометрией по барию и гафнию). В верхнем и промежуточном слоях находятся частицы вольфрама с вольфраматом гафния; непосредственно на поверхности наблюдаются также частицы вольфрама, покрытые гафнием. Вся приповерхностная структура характеризуется очень высокой пористостью: площадь пор составляет 10...15 % от общей площади эмитирующей поверхности.

Высокая эмиссионная активность рассматриваемых катодов обусловлена адсорбцией на гафнии бария, диффундирующим из промежуточного слоя через развитую систему пор. Действительно, в [4] было показано, что при напылении Ва на поверхность поликристаллического гафния при  $T = 1000\text{--}1500\text{ K}$  имеет место снижение работы выхода гафния от 3,53 эВ [5] до 2,4 эВ при монослойном покрытии Ва и до 2,3 эВ при оптимальной концентрации Ва на поверхности. При дополнительном напуске кислорода в диапазоне давлений от  $1,3 \cdot 10^{-5}$  до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па фиксировался эффект еще большего снижения работы выхода до 2,15 эВ [4].

В наших экспериментах работа выхода для катода состава 63 мас. % ВаНfО<sub>3</sub> – 37 мас. % W при  $T = 1200\text{ K}$  составляла 2,11 эВ, что полностью согласуется с данными [4].

Максимальная термоэлектронная эмиссия для состава с 37 мас. % W (20 об. %) обусловлена наиболее выгодными условиями протекания твердофазных химических реакций W с ВаНfО<sub>3</sub>. Действительно, если считать, что средние размеры частиц W и ВаНfО<sub>3</sub> равны соответственно 0,75 и 10 мкм (и частицы сферические), то наиболее полный контакт частиц W с зернами ВаНfО<sub>3</sub>, как показывают расчеты, будет иметь место при объемном содержании W, равном 20 об. %, что и имеет место в наших экспериментах. Именно при таком содержании вольфрама обеспечивается оптимальная концентрация атомов бария (степень покрытия) эмитирующей поверхности (состоящей, в основном, из Hf) путем диффузии Ва по поверхности пор, что приводит к

возрастанию термоэмиссионного тока и снижению работы выхода электрона. В случае изменения дисперсности как частиц W, так и ВаНfО<sub>3</sub>, концентрационные зависимости плотности термоэмиссионного тока могут несколько отличаться от полученных ранее в [4].

Предложенная модель строения катодов в системе ВаНfО<sub>3</sub> – W (см. рис. 5) позволяет внести некоторые коррективы в объяснение процесса активирования катодов и результатов по измерению спектральной и интегральной излучательных способностей катодов [2].

Активирование катодов состоит в образовании пористого приповерхностного слоя толщиной 10...20 мкм с верхним слоем Hf. В процессе активирования имеет место восстановление Hf из ВаНfО<sub>3</sub> (восстановитель – вольфрам), диссоциация молекул ВаНfО<sub>3</sub>, образование ВаО и Ва при взаимодействии с W, а также вольфраматов бария ВаWO<sub>4</sub> и гафния Hf(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## Выводы

Изучены состав и структура катодов в системе ВаНfО<sub>3</sub> – W до и после проведения испытаний. Определено, что активирование катодов приводит к существенной перестройке приповерхностных слоев материала. Представлена модель структуры катодного материала на основе системы ВаНfО<sub>3</sub> – W. Непосредственно на поверхности находится слой гафния толщиной 1...3 мкм с достаточно высокой пористостью: площадь пор составляет 10...15 % от общей площади эмитирующей поверхности. При этом показано, что высокая эмиссионная активность катодов ВаНfО<sub>3</sub> – W обусловлена адсорбцией на гафнии бария, диффундирующего через развитую систему пор из слоя толщиной 10...20 мкм.

## Заключение

Композиционные катоды на основе системы ВаНfО<sub>3</sub>–W целесообразно использовать в установках с импульсным токоотбором при короткой (несколько микросекунд) длине высоковольтного им-

пульса напряжения при отборе плотности тока от 2 до 200 А/см<sup>2</sup> и более. При небольших токоотборах возможно использование этих катодов в высоковольтных длинноимпульсных установках.

Высокая термоэмиссионная способность, незначительная скорость испарения, отсутствие необратимого отравления после пребывания на атмосфере позволяют рекомендовать прессованный эмиттер на основе системы гафнат бария – вольфрам для использования в полых катодах ЭРД и при выводе плазмы полого катода (например, плазмотрона) в атмосферу, других устройствах сильноточной электроники.

Представляет интерес модификация этих катодных материалов на основе гафната бария с вольфрамом путем замены части атомов бария на атомы стронция. Вполне возможно, что при этом будет реализоваться адсорбция как бария, так и стронция на поверхности гафния, что приведет к более низким значениям работы выхода электрона и большим значениям плотности термоэмиссионного тока.

Авторы благодарят С.Л. Абашина за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

*Поступила в редакцию 03.06.2013, рассмотрена на редколлегии 12.06.2013*

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф., зав. каф. авиационного материаловедения Я.С.Карпов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского «ХАИ», Харьков.

### ЗМІНЕННЯ СТРУКТУРИ КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВаНfO<sub>3</sub>-W ПРИ ІМПУСНОМУ СТРУМОВІДБОРІ

*А.О. Таран, О.П. Кислицын*

Наведено результати рентгенодифрактометричних та електронно-мікроскопічних досліджень складу і структури поверхні та приповерхневих шарів високотемпературних композиційних катодних матеріалів на основі гафнату барію з вольфрамом з різним процентним вмістом компонент. Вихідна структура цих емітерів являє собою в основному зерна вольфраму та гафнату барію з невеликою кількістю оксиду барію. В процесі активування на поверхні катода утворюється пористий шар гафнію. Площа пор складає 10...15 % від загальної емітуючої поверхні. Під верхнім шаром знаходиться проміжний шар твердих розчинів барію, гафнію, вольфраму та їх хімічних сполук (з порушеною стехіометрією). Висока емісійна активність цих матеріалів зумовлена адсорбцією барію на гафнії. Барій при цьому дифундує через розвинуту систему пор.

**Ключові слова:** катод, гафнат барію, вольфрам, адсорбція, робота виходу електрону.

### STRUCTURE'S CHANGE OF THE CATHODE MATERIALS BASED ON ВаНfO<sub>3</sub>-W AT PULSE CURRENT TAKE-OFF

*A.O. Taran, O.P. Kyslytsyn*

X-ray diffraction and electron microscopic investigation results of the surface and near-surface layers composition and structure are presented for the high temperature composition cathode materials based on barium hafnate with tungsten and different components percentage. Initial structure of that emitters is generally tungsten grains and barium hafnate with a small quantity of barium oxide. There is the porous hafnium layer on the cathode surface during activation process. Pore areas are 10...15 % of the total emitting surface. Under the top layer, there is an intermediate layer with solid solutions of barium, hafnium, and tungsten, and their chemical compounds (with violated stoichiometry). The high emission activity of this cathode is caused by barium adsorption on hafnium which diffuses from the intermediate layer through the developed pores.

**Key words:** cathode, barium hafnate, tungsten, adsorption, electron work function.

**Таран Анатолій Алексеевич** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. фізики, Национальний аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина, e-mail: anatoliytaran@rambler.ru.

**Кислицын Александр Петрович** – канд. техн. наук, доц., доцент каф. фізики, Национальний аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина, e-mail: apkyslytsyn@mail.ru.

### Литература

1. *Высокоэффективный горячепрессованный эмиттер на основе гафната бария с вольфрамом и перспективы его использования в полой катоде [Текст] / А.А.Таран, Е.К.Островский, Н.В.Белан, А.И.Оранский // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – № 8 (16). – С. 202–206.*

2. *Получение, излучательные характеристики и особенности импульсной термоэмиссии катодов на основе гафната бария с вольфрамом [Текст] / А.А.Таран, Е.К.Островский, П.А.Комозьинский, и др. // Авиационно-космическая техника и технология. – 2004. – № 6/14. – С. 5–11.*

3. *Review of LaB<sub>6</sub>, Re-W Dispenser and BaHfO<sub>3</sub>-W Cathode Development [Text] / A. Taran, D. Voronovich, S. Plankovskyy et al. // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2009. – Vol. 56, no. 5. – P. 812–817.*

4. *Култашев, О.К. Влияние кислорода на работу выхода пленок электроположительных металлов, адсорбированных на 4d- и 5d-переходных металлах [Текст] / О.К.Култашев, А.П.Макаров, С.Е.Рожков // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1976. – Т.40, № 12. – С. 2478–2483.*

5. *Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник [Текст] / В.С.Фоменко. – 4-е изд. – К.: Наук. думка, 1981. – 340 с.*