

10. Фукуда Р., Касуга Я., Като К. и др. Разработка наислороженных термоэмиссионных преобразователей энергии, использующих в качестве коллектора напыленные металлические окислы. — В кн.: 16-й Межд. симп. по космическим ядерным энергетическим и двигательным установкам. Альбукерке, США, январь 1999, с. 7.
11. Фукуда Р., Касуга Я., Като К. Разработка оксидов переходных металлов для коллекторов термоэмиссионных преобразователей. — В кн.: Межд. семинар по функционально градиентным материалам, Япония, 1996, с. 650—660.
12. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов (справочник). Киев: Наукова думка, 1982. 400 с.
13. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 129 с.
14. Андриашин А.В., Мелета Е.А., Миронов В.С. и др. Базовый комплекс аппаратных и программных средств для проведения экспериментальных исследований лабораторных ТЭП. — В кн.: Избранные труды ГНЦ РФ—ФЭИ, 1997, с. 69—76.
15. Виноградов Е.Г., Миронов В.С., Смольникова Г.И. и др. Банк данных вольт-амперных характеристик термоэмиссионного преобразователя. — См. наст. вып., с. 71—74.
16. Черепнин Н.В. Основы очистки, обезгаживания и откачки в вакуумной технике. М.: Советское радио, 1967. 408 с.
17. Гордов А.Н. Основы пирометрии. М.: Металлургия, 1971. 192 с.
18. Гунько В.М. Влияние квантового коэффициента отражения и пятнистости поверхности на эмиссию геометрически развитого электрода. — Журн. техн. физики, 1980, т. 50, № 2, с. 311—315.
19. Николаев Ю.В., Гонтарь А.С., Еремин С.А. и др. ТЭП с межэлектродным зазором до 5 мкм для преобразователя, вынесенного из активной зоны реактора, и солнечных энергетических установок. Тезисы докл. 5-й Межд. конф. «Ядерная энергетика в космосе», Подольск, март 1999, с. 88.
20. Svenson R., Holmild L., Kennel E. Experiments with different collector hole matrices in a thermionic energy converter. — In: Proc. 2nd Specialist Conf. Thermionic Energy Conversion II, Goeteborg, Sweden, May 5—7, 1993, p. 93—95.
21. Lieb D., Gunther B., Rufe F. Collectors studies with oxygen additive converters. — In: 3rs Intern. Conf. on Thermionic Electric Power Generation. Eindhoven, the Netherlands, 1975, paper 1—1.

УДК 621.362: 537.533

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ ТЕРМОЭМИССИОННЫХ ОДНОЭЛЕМЕНТНЫХ ЭГК НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ РАБОТЫ

*Корюкин В.А. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)*

Одноэлементный электрогенерирующий канал космической ЯЭУ «Енисей» [1] представляет собой единый протяженный элемент с ядерным топливом внутри. Полость межэлектродного зазора между эмиттером и коллектором с керамическими дистанционными между ними отделена от центрального топливного канала. Поэтому реальные условия работы канала и результаты, полученные в модельных вакуумных условиях, пригодны для трактовки процессов в межэлектродном зазоре.

К основным процессам, протекающим на начальном этапе работы ЭГК, относятся в первую очередь адсорбция атомов остаточных газов на поверхности электродов и перенос вещества эмиттера на коллектор через межэлектродный зазор. Адсорбцию атомов из газовой фазы на поверхность электродов можно только моделировать, так как это связано с трудностями контроля остаточных газов в одноэлементных протяженных каналах. Состав приповерхностных областей электродов, в которых могут накапливаться чужеродные атомы, можно контролировать путем измерения элементного состава поверхностей электродов.

Наиболее интенсивные изменения эмиссионно-адсорбционных характеристик электродов происходят на этапе термовакuumной подготовки и в начале работы ЭГК [2, 3]. Среди них наиболее значимым является массоперенос атомов материала эмиттера на коллектор.

Совместное воздействие активных компонентов остаточных газов и цезиевой среды на поверхности электродов и возможное микрогеометрическое развитие участков поверхности эмиттера вследствие травления остаточными газами при высокой температуре являются существенными процессами, влияющими на изменение эмиссионных параметров электродов во время работы ЭГК в режиме генерации энергии. Возникающие при адсорбции на поверхности электродов суб- и монослойные пленочные структуры могут значительно изменять работу выхода электродов в сторону как улучшения эмиссионных свойств, так и ухудшения. Наиболее химически активными составляющими остаточных газов являются кислород и монооксид углерода. Их появление в межэлектродном зазоре возможно в результате выделения из применяемых материалов дистанционаторов, топливных композиций, конструкционных материалов, а также и непосредственно из электродов в случае недостаточной очистки. Влияние кислорода и монооксида углерода на эмиссионные свойства эмиттера и коллектора было изучено как на образцах, вырезанных из электродов, так и на монокристаллах вольфрама и молибдена высокой степени чистоты.

Работа выхода электронов и методы ее измерения. Принцип выработки электроэнергии ЭГК основан на явлении термоэлектронной эмиссии и эффекте контактной разности потенциалов. Оба явления определяются работой выхода электронов ( $e\varphi$ ), которая является основной величиной, характеризующей эмиссионные свойства поверхности твердого тела. Плотность тока насыщения  $j$  термоэлектронной эмиссии описывается уравнением Ричардсона—Дэшмана [4]

$$j = A_0 T^2 \exp(-e\varphi(T)/kT), \quad (1)$$

где  $A_0 = 4\pi me^2/h^3 = 120,4 \text{ (A} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{K}^{-2})$  — универсальная зоммерфельдовская постоянная, выражаемая через «мировые» константы и одинаковая для всех эмиттеров;  $k$  — постоянная Больцмана;  $m$ ,  $e$  — масса и заряд электрона соответственно;  $T$  — температура твердого тела, К.

Определение эмиссионных свойств электродов преобразователя и ЭГК имеет свои особенности. Рабочая температура термоэмиссионных преобразователей достаточно высока и составляет для эмиттеров 1600—2100 К, для коллекторов 800—1100 К. Это предъявляет особые требования к определению работы выхода электродных материалов. Как правило, предпочтение отдается таким методам, которые позволяют находить  $e\varphi$  при рабочей температуре электродов преобразователей энергии.

Эмиссионные свойства электродов преобразователей и ЭГК изучали с помощью термоэмиссионной микроскопии [5, 6]. Сделано это по следующим соображениям. Известно, что экспериментальные данные, получаемые как в диодных системах, так и непосредственно из анализа вольт-амперных характеристик термоэмиссионных преобразователей, характеризуют некоторую среднюю по поверхности электродов работу выхода. Это не позволяет выявлять в эксперименте структуру эмиссионной поверхности и, следовательно, делает сложным анализ взаимосвязи изменения эмиссионных свойств и процессов, происходящих на эмиттирующих слоях электродов. Поверхность реальных электродов преобразователей и ЭГК неоднородна. Это связано не только с технологией изготовления эмиттерных и коллекторных сборок, что определяет исходную микрогеометрию поверхности электродов, но и с процессами, происходящими в межэлектродном зазоре, на поверхности и в приповерхностных слоях электродов. Прежде всего это процессы взаимодействия среды остаточных газов и цезиевой среды межэлектродного зазора с поверхностью электродов преобразователей, перенос продуктов взаимодействия через межэлектродный зазор и их осаждение на электродах. Перечисленные процессы ведут к реальной неоднородности работы выхода как эмиттерных, так и коллекторных электродов. Это относится как к моно-, так и поликристаллическим электродам [6].

Использовали термоэмиссионный микроскоп со встроенным инжектором цезия [7], термическим испарителем вольфрама и системой напуска газов, позволяющий исследовать эмиссионно-адсорбционные свойства образцов электродов в диапазоне рабочей эмиттерной и коллекторной температуры, а также моделировать взаимодействие среды межэлектродного зазора и поверхности электродов.

Конструктивно микроскоп состоит из следующих основных узлов: вакуумной камеры, катодного узла с исследуемыми образцами, электростатического иммерсионного объектива, флюоресцирующего экрана для наблюдения эмиссионного изображения, цилиндра Фарадея, блока измерения термотока, системы откачки и блока высоковольтных источников. Образцы нагревали с тыльной стороны бомбардировкой электронов энергией до 3 кэВ. С помощью электростатической трехэлектродной линзы электроны термоэмиссии с исследуемого участка поверхности фокусировались и ускорялись до энергии 10 кэВ. При воздействии электронного пучка на экране, покрытом вольфрамом кальция, появляется изображение участка исследуемой поверхности в эмиттированных электронах, что позволяет проводить качественный анализ состояния исследуемой поверхности. Приосевая часть электронов проходит через отверстие в центре экрана диаметром 0,4988 мм, охранный электрод и попадает в цилиндр Фарадея. На охранный электрод подается отрицательный потенциал –400 В для подавления выхода вторичных электронов из цилиндра Фарадея. Перемещением исследуемого образца относительно иммерсионного объектива сканировалась вся поверхность и определялась эмиссия с разрешением 10 мкм разных ее участков.

Термоэмиссионный микроскоп позволяет измерять локальные и интегральные эмиссионные свойства электродов как в вакууме, так и при адсорбции цезия; целенаправленно изменять спектр остаточных газов; определять излучательные свойства образцов; наносить на исследуемые поверхности тонкие пленки тугоплавких металлов; изучать эмиссионно-адсорбционные свойства нескольких образцов в идентичных вакуумных условиях.

Работу выхода  $e\varphi(x, y)$  локальных участков поверхности находили методом полного тока в соответствии с уравнением (1) как  $e\varphi(x, y) = T/5040 [2,08 - \lg(j(x, y)/T^2)]$ , где  $j(x, y)$  — плотность тока термоэмиссии в плоскости поверхности исследуемого образца. Она связана с током, измеряемым в плоскости экрана  $I(X, Y)$ , выражением  $j(x, y) = [I(X, Y)/S_0]M^2$ , где  $S_0$  — площадь отверстия в экране микроскопа;  $M$  — увеличение, постоянное для приосевой части электронного пучка и легко определяемое путем использования тест-объектов (в наших условиях измерения  $M = 100$ ). Измерение плотности тока  $j(x, y)$  дает возможность каждой области поверхности размером  $S_0/M^2$  поставить в соответствие локальную работу выхода  $e\varphi(x, y)$ , усредненную по этой области.

Эмиссионная структура исследуемого образца определяется набором значений локальной работы выхода  $e\varphi(x, y)$ , характеризующей его эмиссионную способность. Это позволяет оценить свойства поверхности электрода с неоднородными по поверхности эмиссионными свойствами с помощью функции распределения работы выхода по поверхности  $f(e\varphi)$  [8]. На практике часто используют метод, основанный на построении гистограмм плотности вероятности распределения поверхности по работе выхода  $\beta(e\varphi)$ . В этом методе случайной выборкой определяется работа выхода в  $N$  точках поверхности. Общее число измерений  $N$  разбивается на подгруппы  $\Delta N = N_i$  (где  $i$  — число групп) так, чтобы  $\sum N_i = N$ . Величина  $\Delta N$  определяет число измерений работы выхода, попадающих в интервал  $(e\varphi_i, e\varphi_i + \Delta e\varphi)$ . Гистограмма плотности вероятности распределения работы выхода  $\beta(e\varphi)$  вычисляется по формуле  $\beta(e\varphi) = N^{-1} \Delta N / e\varphi$ . Интегральная характеристика эмиссионной способности образца определяется путем вычисления среднестатистической работы выхода с помощью функции  $\beta(e\varphi)$ . Полный

эмиссионный контраст исследуемой поверхности находится как разность между максимальной и минимальной работой выхода. Таким образом, в условиях одного эксперимента можно оценить и локальные, и интегральные эмиссионные свойства электродов.

Температуру измеряли с помощью эталонного оптического пирометра ЭОП-66 с исчезающей нитью и инфракрасным пирометром частичного излучения «Смотричь-1».

Эмиссионный ток с поверхности электрода в условиях адсорбции цезия будет определяться не только температурой самого электрода, но и степенью покрытия поверхности цезием. Таким образом, измеренная работа выхода при адсорбции цезия будет зависеть от температуры как электрода, так и резервуара с жидким цезием. Впервые в работе [9] для удобства сопоставления эмиссионных характеристик различных электродов с разными вакуумными значениями  $e\varphi_{\text{вак}}$  для эмиттеров в парах цезия было предложено использовать известные в настоящее время зависимости  $e\varphi_{\text{Cs}} = F(T/T_{\text{Cs}}, e\varphi_{\text{вак}})$ , где  $T$  — температура электрода;  $T_{\text{Cs}}$  — температура резервуара с жидким цезием;  $e\varphi_{\text{вак}}$  — параметр. В дальнейшем представление эмиссионных свойств электродов, включая и область коллекторной температуры, в виде зависимостей  $e\varphi = f(T/T_{\text{Cs}})$  получили широкое распространение и обоснование [10]. В первом приближении можно считать, что отношение  $T/T_{\text{Cs}}$  связано обратной зависимостью со степенью покрытия поверхности атомами цезия.

Анализ элементного состава поверхности и приповерхностного слоя электродов. Поверхность образцов исследовали методами оже-спектроскопии на установках РНІ-545А и ЭСО-3-03 и рентгеновского микроанализа на установке MAP-2. Установка MAP-2 при энергии электронного пучка 35 кэВ позволяет анализировать приповерхностный слой глубиной около 1 мкм [11]. Среднее по толщине процентное содержание элемента определяли по отношению интенсивностей характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого в исследуемом образце и эталоне. Толщину покрытия пленочных систем вычисляли по соотношению  $J_i/J_{\text{эт}} = x_i/x_0$ , где  $J_i$ ,  $J_{\text{эт}}$  — интенсивность характеристического рентгеновского излучения  $i$ -го элемента в образце и эталоне соответственно;  $x_i$  — толщина покрытия;  $x_0$  — глубина проникновения электронного пучка, равная примерно 1 мкм (при энергии 35 кэВ).

Оже-анализ дает возможность получать информацию об элементном составе приповерхностного слоя толщиной ~1 нм [12], что соответствует нескольким монослоям. Это позволяет путем послойного травления поверхности строить профили распределения элементов по глубине. Распыление поверхностного слоя осуществлялось  $\text{Ag}^+$  энергией 2 кэВ со скоростью ионного травления 4–10 нм/мин. Атомную концентрацию элементов рассчитывали методом коэффициентов элементной чувствительности по формуле  $C_x = J_x/S_x [1/\Sigma(J_i/S_i)]$ , где  $J_i$  — амплитуда оже-сигнала  $i$ -го элемента;  $S_i$  — относительная чувствительность к этому элементу. Коэффициенты  $S_i$  наиболее полно определены в работе [13], где в идентичных экспериментальных условиях получены оже-спектры эталонных элементов.

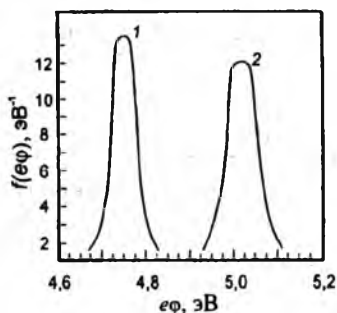
Электродные материалы и методы регулирования состава остаточных газов. Материалами электродных пар одноэлементного ЭГК были для эмиттера вольфрам, полученный методом газофазного эпитаксиального осаждения гексахлорида вольфрама на монокристаллическую цилиндрическую подложку из молибденового сплава  $\text{Mo} - 3,6\% \text{Nb} \langle 111 \rangle - W_{\text{хл}} \langle 111 \rangle$ , для коллектора — поликристаллический молибденовый сплав  $\text{Mo} - 0,2\% \text{Ru}$  (СМ-4). Массоперенос моделировали также на плоских монокристаллах молибдена (110) и вольфрама (110) высокой степени чистоты (99,999%) электронно-лучевой зонной плавки. Точность вывода граней монокристаллов контролировали по лауэграммам. Отклонение направления  $\langle 110 \rangle$  от нормали составляло не более 0,5°.

Кислород напускали путем термодиффузии через серебряную трубку. Монооксид углерода образовывался при термическом разложении  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ . Изменение парциального давления кислорода и монооксида углерода составляло  $10^{-8}$ – $10^{-3}$  Па, что охватывает диапазон возможного изменения этих параметров в межэлектродном зазоре реального ЭГК (при отсутствии нарушения герметичности) в режиме как термовакuumной подготовки, так и генерации энергии.

Исходные эмиссионные и адсорбционные свойства электродов ЭГК. Для оценки изменения свойств электродов в процессе работы необходимо знание исходных параметров до начала термовакuumной подготовки.

Образцы электродов перед установкой в микроскоп проходили лишь стандартную процедуру очистки, заключающуюся в обезжиривании поверхности и промывке в дистиллированной воде и спирте. Затем их прогревали до рабочей температуры с контролем вакуума и парциального давления остаточных газов. После завершения обезжиривания, которое занимало от нескольких часов для монокристаллов до десятков часов для поликристаллов, измеряли работу выхода.

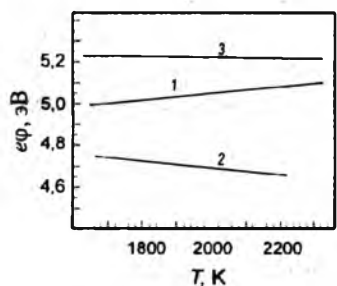
Измеренные при температуре 1900 К спектры распределения вакуумной работы выхода цилиндрического одноэлементного эмиттера из  $\text{W}_{\text{хл}} \langle 111 \rangle$  показали наличие на его поверхности четко выраженной азимутальной неоднородности, вызванной чередованием через каждые  $30^\circ$  кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$  (рис. 1). Начальная среднестатистическая работа выхода составила  $4,75 \pm 0,05$  и  $5,05 \pm 0,05$  эВ в окрестностях направлений  $\text{W}_{\text{хл}} \langle 112 \rangle$  и  $\text{W}_{\text{хл}} \langle 110 \rangle$  соответственно при эмиссионном контрасте менее 0,2 эВ. Интегральная среднестатистическая вакуумная работа выхода такого эмиттера с учетом вклада всех граней равна  $4,9 \pm 0,05$  эВ.



Р и с. 1. Спектры распределения вакуумной работы выхода по поверхности эмиттера из  $\text{W}_{\text{хл}} \langle 111 \rangle$  в окрестностях кристаллографических направлений  $\langle 112 \rangle$  (1),  $\langle 110 \rangle$  (2)

Температурная зависимость работы выхода  $\varphi(T)$  поверхности в окрестностях кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$  полигранного эмиттера из  $\text{W}_{\text{хл}} \langle 111 \rangle$  в диапазоне 1600–2300 К представлена на рис. 2. Здесь же для сравнения показана зависимость  $\varphi(T)$  для монокристалла  $\text{W}(110)$  электронно-лучевой зонной плавки [14].

Исходные свойства образцов коллекторного электрода, прошедших начальную химическую очистку поверхности, оценивали в условиях адсорбции цезия на поверхности. В отличие от эмиттера измерение вакуумных свойств поликристаллического сплава СМ-4 в микроскопе на начальном этапе могло вызвать рекристаллизацию поверхности. Исследование эмиссионных свойств сплава СМ-4 показало существенную зависимость эмиссии с поверхности в условиях цезиевой адсорбции от предварительной термообработки (рис. 3). Термообработку в целях очистки от поверхностных загрязнений проводили при 1300 К. Для наблюдаемого состояния поверхности образцов характерно изменение эмиссионных свойств одних и тех же участков поверхности при последовательном по времени снятии зависимостей  $\varphi = f(T_{\text{к}}/T_{\text{Cs}})$ . Температура сплава СМ-4 во время измерений при адсорбции цезия изменялась в пределах 500–1000 К, температура фиктивного цезиевого резервуара, эквивалентная падающему потоку цезия из молекулярной пушки, составляла 320–



Р и с. 2. Температурная зависимость в диапазоне 1600–2300 К работы выхода эмиттера из  $\text{W}_{\text{хл}} \langle 111 \rangle$  в окрестностях кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$  (1) и  $\langle 112 \rangle$  (2), монокристалл  $\text{W}(110)$  электронно-лучевой зонной плавки (3) [14]

370 К. Начальная минимальная работа выхода при  $T_k/T_{Cs} = 1,9-2,1$  равна 1,7 эВ (см. рис. 3, кривая 1). При последующем прогреве образца под действием цезиевого пучка интенсивностью  $10^{14}-10^{16}$  ат·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup> отмечалась тенденция снижения работы выхода во всем диапазоне  $T_k/T_{Cs}$ . После нескольких часов прогрева эмиссионные свойства сохраняются неизменными (см. рис. 3, кривая 2). Конечные минимумы работы выхода на кривых  $\varphi = f(T_k/T_{Cs})$  для стабилизированных состояний поверхности сплава равны  $1,45 \pm 0,02$  эВ при  $T_k/T_{Cs} = 1,8-1,9$ . Эмиссионный контраст поверхности сплава в области минимальной работы выхода не превышает 0,1 эВ.

На конечном этапе измерений цезий с поверхности сплава был удален путем кратковременного прогрева при более высокой температуре, но такой, при которой еще не происходила стадия рекристаллизации поверхности. Измеренная среднестатистическая вакуумная работа выхода сплава СМ-4 была равна 4,5 эВ.

Результаты оже-анализа поверхности сплава СМ-4 с послойным распылением поверхности  $Ag^+$ , которые соответствуют исходному состоянию образца, не подвергнутого термообработке, приведены на рис. 4. Из данных оже-анализа следует, что начиная с глубины примерно 0,15 мкм состав сплава стабилизируется. Наряду с углеродом и кислородом в нем присутствует рутений. Правда, следует заметить, что с помощью оже-анализа полностью разделить пики углерода и рутения не удастся (энергия оже-электронов основных пиков 272 и 273 эВ соответственно). После термообработки образцов сплава СМ-4 при температуре, не превышающей рабочую более чем на 100 К, содержание углерода и кислорода на поверхности снизилось в 10 раз, что было зафиксировано также с помощью измерений на установке MAP-2.

Изменение эмиссионных и адсорбционных свойств электродов ЭГК на начальном этапе работы. Изменения эмиссионных свойств электродов под воздействием среды межэлектродного зазора можно рассматривать, по крайней мере, в двух аспектах. Во-первых, возможно непосредственное изменение эмиссионной способности поверхностей электродов за счет адсорбции на них различных компонентов остаточных газов. Возникающие при этом на поверхности монослойные структуры могут значительно изменять работу выхода. Во-вторых, возможно воздействие самих электродов через среду межэлектродного зазора. Так, посредством различных циклов материал эмиттера может переноситься на поверхность коллектора, в результате чего изменяются свойства многих электродных пар: W—Mo, W—Nb, W—LaB<sub>6</sub> [15, 16].

Исследование показывает, что массоперенос вещества в межэлектродном зазоре наиболее интенсивен на этапе термовакuumной подготовки преобразователей и составляет не менее 10 монослоев вольфрама или оксидов вольфрама в 1 ч. В этом случае возможно существенное изменение свойств поверхности коллекторного электрода, накапливающей продукты массопереноса.

Внешний вид поверхности коллекторного электрода на поперечном разрезе после термовакuumной подготовки свидетельствует об изменении состояния коллекторного электрода. Визуально наблюдаются следы массопереноса в виде темных и светлых полос, соответствующих огранке эмиттера чередующимися кристаллографическими направлениями <110> и <112>. Напротив кристаллографического направления <110>

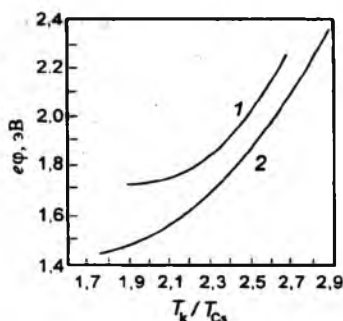


Рис. 3. Зависимость работы выхода сплава СМ-4 от отношения  $T_k/T_{Cs}$ : 1, 2 — начало и конец термообработки соответственно

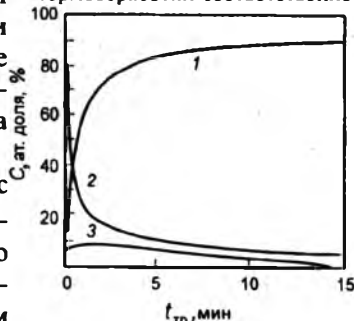
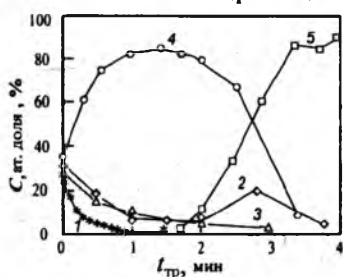


Рис. 4. Профильный оже-анализ приповерхностной области сплава СМ-4: 1 — Mo; 2 — C+Ru; 3 — O<sub>2</sub>

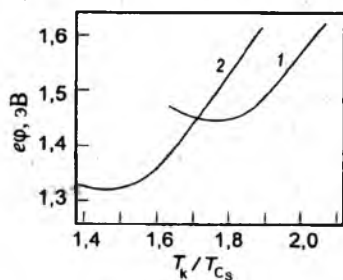
осаждаются более тонкие слои вольфрама, чем напротив кристаллографического направления  $\langle 112 \rangle$ , чем и вызывается эффект чередования полос.

Оже-анализ показал, что толщина слоев осадков на коллекторах сильно колеблется по длине одноэлементного канала. Минимальная толщина вольфрамового слоя составляет 5—10 нм на краях канала, максимальная может достигать свыше 500 нм в центральных областях. Основными элементами перенесенного слоя являются вольфрам, кислород и углерод. Среднестатистическая вакуумная работа выхода поверхности СМ-4 с пленкой вольфрама равна 4,9—5 эВ.

После начала адсорбции цезия на поверхности происходило постепенное изменение эмиссионных свойств коллектора, сопровождающееся нестабильностью — появлением переломов и гистерезисов на ранее гладких температурных эмиссионных кривых. Причины происшедших изменений были выяснены при исследовании взаимодействия вольфрамового слоя с цезиевой средой межэлектродного зазора [2]. Экспериментально был установлен эффект проникновения цезия в вольфрамовую пленку на глубину до 30 нм и выявлены связанные с этим нестабильности эмиссионных свойств на начальном этапе измерений в условиях адсорбции. Оже-анализ и измерения на установке МАР-2 при этом показывают, что происходит увеличение концентрации поглощенного (абсорбированного) цезия. Стабилизация же эмиссионных свойств коллекторов наступает лишь после их выдержки в атмосфере цезия при 1000 К в течение не менее 5—10 ч (рис. 5).



Р и с. 5. Распределение элементов в поверхностном слое коллектора после окончания работы, полученное с помощью оже-анализа: 1 — Cs; 2 —  $O_2$ ; 3 — C; 4 — W; 5 — Mo



Р и с. 6. Эмиссионные свойства коллекторов до (1) и после термовакуумной подготовки и адсорбции цезия (2)

поглощение (абсорбция) цезия вольфрамовым слоем уменьшает энергию адсорбции на поверхности коллектора;

эмиссионно-адсорбционные свойства электрода в этом случае определяются степенью покрытия поверхности адсорбированным цезием и количеством абсорбированного цезия в приповерхностном слое;

Эмиссионные свойства коллекторов до и после термовакуумной подготовки, а также в условиях адсорбции цезия существенно различаются — наблюдается сдвиг эмиссионных кривых зависимости работы выхода в сторону меньших значений отношения  $T_k/T_{Cs}$  (рис. 6). Происходит также уменьшение минимума работы выхода на 0,1 эВ. Среднестатистическая работа выхода образцов коллекторов до (кривая 1) и после термовакуумной подготовки и цезиевой абсорбции (кривая 2) составляла  $1,45 \pm 0,02$  эВ при  $T_k/T_{Cs} = 1,75$ —1,8 и  $1,32 \pm 0,02$  эВ при  $T_k/T_{Cs} = 1,4$ —1,5 соответственно. Указанные изменения свойств коллекторов постоянны в интервале толщины вольфрамовой пленки свыше 10 нм. Измерения показали, что слой вольфрамовой пленки после цикла термовакуумной подготовки сохраняется на поверхности коллектора до 1400 К, при более высокой температуре он разрушается вследствие испарения.

Сущность происходящих изменений эмиссионно-адсорбционных свойств поверхности коллектора, формируемой на этапе термовакуумной подготовки и последующего взаимодействия измененной поверхности с цезиевой средой межэлектродного зазора, подробно изложена в работе [2] и сводится к следующему:

на поверхности коллектора формируется пленка перенесенными с эмиттера вольфрамом, кислородом и углеродом;

баланс между адсорбированным и абсорбированным цезием определяется его диффузией в объеме приповерхностного слоя и адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности электрода, зависящими от температуры коллектора и внешнего давления паров цезия;

состояние поверхности коллектора сохраняется стабильным до температуры около 1400 К, выше которой слой разрушается.

Таким образом, эмиссионные свойства коллекторного электрода существенным образом изменяются уже в самом начале функционирования канала на этапе его термовакuumной подготовки и напуска цезия в межэлектродный зазор.

Эмиссионные свойства одноэлементного эмиттерного электрода после термовакuumной подготовки существенно не меняются. Однако изменение остаточного вакуума с  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  Па снижает эффективную вакуумную работу выхода на 0,1 эВ.

Эмиссионные свойства эмиттера при адсорбции кислорода. С помощью микроскопа измеряли эмиссионные характеристики эмиттера из  $W_{\text{хл}} <111>$  в атмосфере кислорода [14, 17]. Как видно из рис. 7, наибольшее изменение работы выхода наблюдается на поверхности эмиттера вокруг направления  $<112>$ . Это полностью выравнивает разницу в азимутальных значениях работы выхода цилиндрического эмиттера при парциальном давлении кислорода более  $10^{-3}$  Па. Влияние кислорода проявляется и после его откачивания до парциального давления  $10^{-8}$  Па. Так, для участков поверхности с нормалью  $<112>$  высокие значения работы выхода сохраняются неизменными при 1850 К и после откачивания кислорода. Восстановление вакуумной работы выхода, характерное для этой грани (4,75 эВ), наступает лишь после прогрева эмиттера при 2300 К. После выдержки в атмосфере кислорода при парциальном давлении  $10^{-5}$  Па, что, по-видимому, соответствует парциальному давлению кислорода для канала в режиме термовакuumной подготовки, спектры работы выхода эмиттера на направлениях с преимущественными ориентациями  $<110>$  и  $<112>$  имеют вид, показанный на рис. 8. Из результатов измерений видно, что воздействие кислорода привело к возрастанию интегральной работы выхода с  $4,9 \pm 0,05$  до  $5,1 \pm 0,05$  эВ, а также к уменьшению разницы в работе выхода по направлениям  $<110>$  и  $<112>$  с 0,3 до 0,15 эВ.

Влияние монооксида углерода на эмиссионные свойства электродов. Известно, что монооксид углерода является одной из составляющих химически активных газов среды межэлектродного зазора и почти всегда входит в состав остаточных газов вакуумных объемов, особенно на начальном этапе термовакuumной подготовки. Это справедливо как для одно-, так и многоэлементных каналов с совмещенными полостями межэлектродных зазоров и топливных сердечников. Влияние монооксида углерода прежде всего может проявиться в изменении эмиссионно-адсорбционных характеристик электродов преобразователей и каналов в условиях цезиевой адсорбции. Было проведено исследование влияния монооксида углерода на эмиссионно-адсорбционные свойства образцов эмиттерных и коллекторных электродов ЭГК [17].

Исходное состояние образца эмиттера в парах цезия до напуска монооксида углерода в виде зависимости

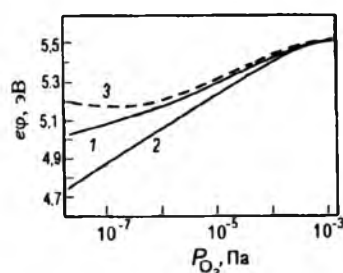


Рис. 7. Зависимость работы выхода поверхности эмиттера из  $W_{\text{хл}} <111>$  в окрестностях кристаллографических направлений  $<110>$  (1),  $<112>$  (2) и грани монокристалла  $W(110)$  электронно-лучевой зонной плавки (3) от парциального давления кислорода при 1900 К

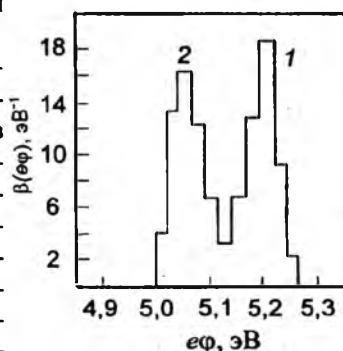
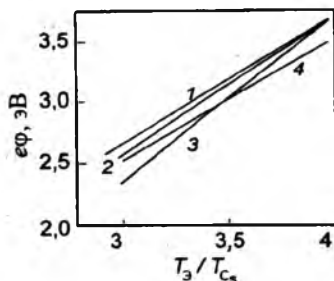
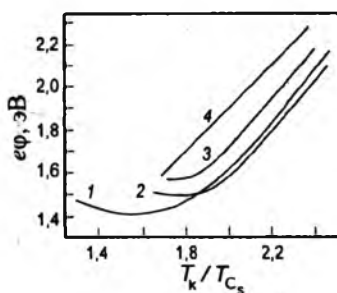


Рис. 8. Спектры распределения вакуумной работы выхода эмиттера из  $W_{\text{хл}} <111>$  в окрестностях кристаллографических направлений  $<110>$  (1),  $<112>$  (2) после экспозиции в кислороде при парциальном давлении  $10^{-5}$  Па и 1850 К



Р и с. 9. Зависимость работы выхода эмиттера от отношения  $T_3/T_{Cs}$  при напуске монооксида углерода с парциальным давлением  $10^{-4}$  (1),  $5,3 \cdot 10^{-4}$  (2),  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Па (3), до напуска (4)



Р и с. 10. То же, что на рис. 9, для коллектора с парциальным давлением монооксида углерода до напуска (1),  $2 \cdot 10^{-4}$  (2),  $1,3 \cdot 10^{-3}$  (3),  $9,3 \cdot 10^{-3}$  Па (4)

$e\varphi = f(T_3/T_{Cs})$  соответствует вакуумной работе выхода  $\sim 5$  эВ (рис. 9). Парциальное давление монооксида углерода изменялось от  $10^{-4}$  до  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Па, температура образцов эмиттера — от 1200 до 1600 К. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в указанном диапазоне температуры образцов и давления монооксида углерода эмиссионно-адсорбционные свойства эмиттеров изменяются немонотонно. Наибольшее изменение работы выхода проявляется при парциальном давлении монооксида углерода не более  $10^{-5}—10^{-4}$  Па, при давлении более  $10^{-3}$  Па его влияние на эмиссионные свойства уменьшалось. После откачивания газа из вакуумного объема эмиссионные свойства образцов эмиттеров при рабочей температуре восстанавливались. На основе полученных результатов можно говорить о слабом изменении эмиссионных свойств эмиттеров под воздействием монооксида углерода.

Исследование образцов коллекторов показало более сильную зависимость эмиссионных свойств от давления монооксида углерода. Температура образцов коллектора изменялась от 550 до 950 К (рис. 10). Во всех исследованных случаях наблюдается возрастание минимальной работы выхода. При давлении  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па и выше (кривые 3 и 4) наблюдается увеличение работы выхода на 0,2—0,3 эВ во всем диапазоне изменения  $T_k/T_{Cs}$ . При давлении  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па отмечается еще и смещение зависимости  $e\varphi = f(T_k/T_{Cs})$  в сторону больших  $T_k/T_{Cs}$  (кривая 2). По характеру сдвига кривых  $e\varphi = f(T_k/T_{Cs})$  можно сказать,

что при давлении более  $10^{-3}$  Па проявляется влияние углеродного компонента, при  $10^{-4}$  Па основное воздействие оказывает кислород. Наблюдаемые изменения эмиссионной способности образцов коллекторов не являются необратимыми. После удаления монооксида углерода из вакуумного объема прогрев образцов при 1000 К в течение 2 ч приводил к восстановлению начальных эмиссионных свойств.

Автор благодарен В.П. Обрезумову и С.С. Геращенко, с которыми были выполнены экспериментальные работы на микроскопе, В.И. Выбыванцу, Б.С. Степеннову за полезные обсуждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин В.П., Оглоблин Б.Г., Соколов Е.Н. и др. Космическая ядерная энергетическая установка «Енисей». — Атомная энергия, 2000, т. 88, вып. 2, с. 95—108.
2. Корюкин В.А., Обрезумов В.П. Динамика изменения эмиссионно-адсорбционных свойств коллекторов ТЭП в условиях массопереноса в МЭЗ. — Труды XXV Межд. конф. по инженерным проблемам преобразования энергии, Рено, США, 1990, т. 2, с. 332—339.
3. Выбыванец В.И., Корюкин В.А., Николаев Ю.В., Обрезумов В.П. Процессы в МЭЗ на электродах и ресурсоспособность ЭГК. Тезисы докл. 2-й отраслевой конференции «Ядерная энергетика в космосе», Сухуми, 1991, с. 100—108.
4. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М: Наука, 1966. 564 с.
5. Корюкин В.А., Обрезумов В.П. Измерение эмиссионных характеристик электродов ТЭП с помощью термоэмиссионного микроскопа. — Труды конференции специалистов по термоэмиссионному преобразованию энергии, Эйндховен, Нидерланды, 1989, с. 209—219.

6. Каретников Д.В., Корюкин В.А., Обрезумов В.П. Изучение эмиссионных свойств тугоплавких монокристаллов с помощью термоэмиссионного микроскопа. — В кн.: Термоэмиссионное преобразование тепловой энергии в электрическую, Обнинск, 1980, с. 108—118.
7. Корюкин В.А., Обрезумов В.П., Чилингаришвили П.Д. Инжектор цезия для термоэмиссионного микроскопа. — Приборы и техника exper., 1987, № 2, с. 186—187.
8. Булыгинский Д.Г., Добрецов Л.Н. Исследование распределения работы выхода по поверхности оксидного катода. — Журн. техн. физики, 1956, т. 26, с. 1141—1149. Шишкин Б.Б., Бахтияров Р.С. Комплексное электронно-оптическое исследование термоэмиттеров из сплавов Mo—Pt. — Там же, 1974, т. 44, вып. 2, с. 387—399.
9. Rasor N., Warner C. Correlation of emission processes for adsorbed alkali films on metal surfaces. — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 2589—2600.
10. Сергеев Д.И., Титков А.С. Адсорбирующие электроды. М: Энергоатомиздат, 1980. 129 с.
11. Рид С. Физические основы рентгеноспектрального анализа. М.: Наука, 1973. 311 с.
12. Бриггс Д., Сих М. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 598 с.
13. Palmberg P. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Edina: Physical Electronics Industries, 1972.
14. Каретников Д.В., Корюкин В.А., Обрезумов В.П. Эмиссионные свойства монокристаллического хлоридного вольфрама цилиндрической геометрии. — В кн.: Высокочистые и монокристаллические металлические материалы. М.: Наука, 1987, с. 154—158.
15. Кайбышев В.З., Корюкин В.А., Обрезумов В.П. Адсорбционные и эмиссионные свойства коллекторов ТЭП при массопереносе в межэлектродном зазоре. — Атомная энергия, 1990, т. 69, вып. 3, с. 196—197.
16. Корюкин В.А., Мосевичкий И.С., Обрезумов В.П., Степеннов Б.С. Эмиссионные свойства электродов одноэлементных ЭГК в ресурсе. Тезисы докл. отраслевой юбилейной конференции «Ядерная энергетика в космосе», Обнинск, ФЭИ, 1990, с. 80—83.
17. Корюкин В.А., Обрезумов В.П. Влияние адсорбции кислорода и монооксида углерода на эмиссионные характеристики электродов ЭГК. — Там же, с. 100—102.

УДК 621.362:537.58

## РЕСУРСНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭМИССИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

*Агафонов В.Р., Ярыгин В.И. (ГНЦ РФ—ФЭИ им. А.И. Лейпунского)*

Одним из ключевых вопросов обеспечения работоспособности термоэмиссионных ядерных энергетических установок космического назначения на период 5—10 лет и более является обоснование электрических характеристик электрогенерирующих элементов. Их сложение по выбранной схеме коммутации определяет выходные электрические характеристики электрогенерирующих каналов и ЯЭУ.

Электрические характеристики со временем изменяются по разным причинам, одна из которых рассматривается в настоящей работе — вариации эмиссионных свойств эмиттера и коллектора. Эти свойства зависят от структуры, элементного состава и химического состояния атомов приповерхностного слоя. Значимая для эмиссии электронов толщина приповерхностного слоя металлов обычно составляет 1—10 моноатомных слоев. Эмиссионные свойства электродов ЯЭУ космического назначения должны быть стабильными при мощном нейтронном и  $\gamma$ -облучении, высокой энергонапряженности по тепловому потоку и плотности генерируемой электрической мощности, воздействии активных компонентов среды межэлектродного промежутка, включая продукты деления ядерного топлива [1—5]. Это ограничивает выбор материалов электродов вольфрамом, молибденом и ниобием. В дальнейшем изложении рассматриваются:

монокристаллический вольфрамовый эмиттер, получаемый методом осаждения из газовой фазы на трубку из монокристалла молибдена с осью, которая совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ . Это материал эмиттера ЯЭУ «Топаз»  $W_{фт}$  и «Енисей»  $W_{хл}$ . Его эмиссионные свойства определяются двумя системами из шести продольных полос кристаллографических плоскостей (110) и (112), выходящих на цилиндрическую поверхность с азимутальным сдвигом в  $30^\circ$ . Такая «пятнистость»