

**Крачковская Т.М., Сторублев А.В., Сахаджи Г.В.,
Емельянов А.С.**
АО «НПП «Алмаз»

Исследование характеристик металлопористого катода, модифицированного наноуглеродом

В работе рассмотрены основные характеристики металлопористых катодов (МПК) модифицированных Астраленами® и Углероном®, предназначенных в качестве источников электронов для СВЧ приборов. Приводятся результаты испытаний на долговечность, эмиссионную способность, а также устойчивость к работе в условиях недостаточного вакуума катодов с добавкой наноуглерода в металлическую матрицу и активное вещество. Кроме того, рассмотрены особенности строения вольфрамовых дисков таких катодов. Сделаны выводы о дальнейших шагах по изучению МПК модифицированных наноуглеродом.

Ключевые слова: углеродные нанокластеры, металлопористый катод, Астрален®, Углерон®, эмиссия, долговечность.

В настоящее время известно много разновидностей углеродных нанокластеров. Это одностенные и многостенные нанотрубки, графен, пористый наноуглерод, наноалмаз, а также фуллероиды (астралены). Многие из данных частиц все больше используются в современных электронных устройствах, в частности в источниках электронов для СВЧ приборов. Существует ряд применений данных структур для изготовления и улучшения параметров автоэмиссионных эмиттеров [1-5].

Поскольку на сегодняшний день основным источником электронов в СВЧ приборах, в частности для ламп бегущей волны, является термокатод, в данной работе предложено применение углеродных наночастиц для изготовления металлопористого катода (МПК) и исследование его основных характеристик. Актуальность данной работы подробно рассмотрена в литературе [6].

Предполагалось, что модификация МПК наноуглеродными кластерами, учитывая их механические и электронные свойства [7-15], позволит улучшить характеристики данного источника электронов, такие как плотность токоотбора, долговечность, а также устойчивость к работе в условиях недостаточного вакуума.

Используя традиционный путь модификации подобного эмиттера, наноуглерод был добавлен в его состав. В работе [16] описана технология внедрения в МПК выбранных углеродных наночастиц, которые представляют собой полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа [17] - Астралены® и сульфаддукт нанокластеров углерода [18] - Углерон®. Используя свойство растворимости Углерона®, он был добавлен в состав активного вещества - алюмината Ва-Са для пропитки МПК. Данным составом были пропитаны два вида катодов: типовой вольфрамовый катод, спрессованный из порошка фракции А и изготовленный по новой технологии катод, за основу матрицы которого был взят вольфрамовый порошок фракции Б с добавкой Астраленов®. Кроме того, для сравнения эмиссионных характеристик были изготовлены и типовые катоды пропитанные активным веществом без добавки Углерона®.

Все катоды испытывались в составе экспериментальных макетов с двумя электродами рис.1. Макеты были откачены до вакуума $\approx 2 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст. Были проведены испытания на предмет эмиссионной способности и анализа годности состава пропитки по существующей методике. В результате параметры всех катодов находятся в допустимых пределах и состав пригоден для дальнейших исследований.



Рис. 1. Экспериментальный макет.

Лучшие характеристики показали макеты с катодами, прошедшими операции вакуумного отжига, глубокого ионного травления и ионно-плазменного покрытия пленкой состава Os+Ir+Al. Поэтому данные макеты были выбраны для испытаний на эмиссионную способность и долговечность, а остальные было решено испытать при работе в условиях недостаточного вакуума.

По существующей на предприятии методике [19], на макетах с катодом, пропитанным модифицированным составом с Углероном®, и с типовым катодом в настоящее время проводятся ускоренные испытания на долговечность. Для типового катода данной конструкции исследованная ранее ресурсная долговечность составляет не менее 50000 часов. Для исследуемых макетов на сегодняшний день имеется наработка 42500 часов. Температурный запас у катода с добавкой Углерона® в активное вещество сохраняется на 50°C выше, чем у типового катода, как и при первоначальном замере, что говорит о потенциально большей его долговечности. Это может быть связано с тем, что модифицированный состав пропитки имеет более низкую скорость испарения по сравнению с типовым, что станет возможно выявить после получения окончательных результатов эксперимента. Исследование продолжается.

Другую пару макетов с типовым катодом и с катодом, модифицированным и Астраленами® и Углероном® и изготовленным по новой технологии, испытывали на эмиссионную способность. Показатели эмиссии находятся примерно на одном уровне. На обоих макетах удалось получить плотность тока 20 А/см² при температуре 1070°C_{ярк.} для типового и 1100°C_{ярк.} для модифицированного. После чего, было сделано предположение, что при малых концентрациях, как в нашем эксперименте, данные углеродные наночастицы не вносят значительный вклад в эмиссию. Но после изучения катодного диска с помощью сканирующей электронной микроскопии, вывод изменился. Так как структура модифицированного катода гораздо хуже типовой структуры даже на общем виде рис.2 (а, б), в силу неотработанной технологии, и при таких условиях должна показывать гораздо

худшие эмиссионные характеристики, чего не наблюдается, то, следовательно, даже при малых концентрациях данные нанокластеры положительно влияют на эмиссионную характеристику.

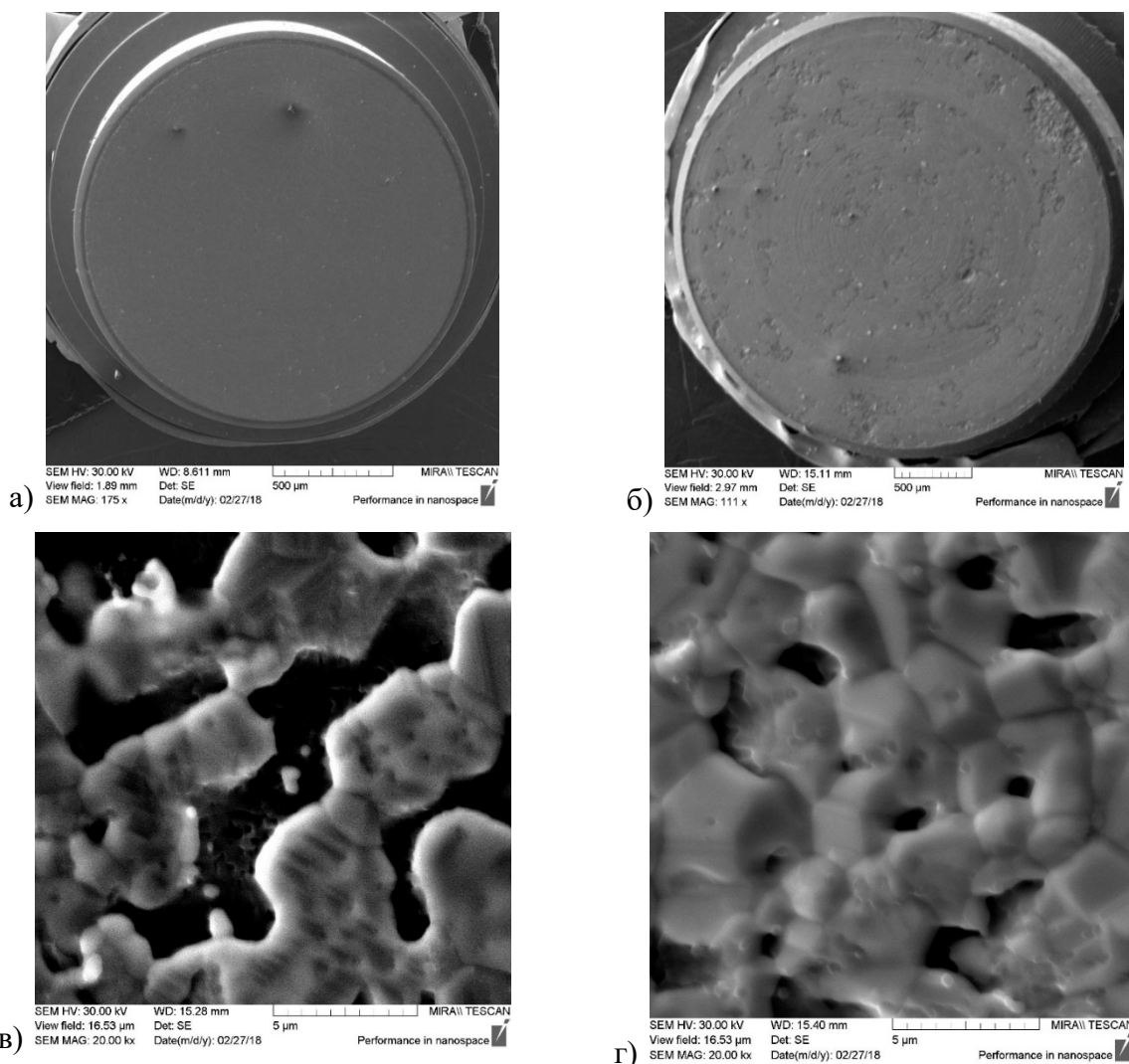


Рис. 2. SEM изображение эмитирующей поверхности при разных увеличениях: а), в) типового МПК; б), г) МПК модифицированного Астраленами® и Углероном®. (На обеих поверхностях присутствуют внешние крупные частицы - это стекло от колбы, попавшее после ее разгерметизации, и в анализе не рассматривается).

При большем увеличении рис. 2 (в, г) следует отметить различие в размерах пор. На поверхности типового катода они гораздо больше по размеру, чем у модифицированного катода, что также объяснимо различиями в технологии изготовления. Во-первых, у типового катода за основу взят вольфрамовый порошок фракции А, которая крупнее фракции Б, из которой состоит матрица модифицированного катода и при спекании дает более высокую открытую пористость $25 \pm 2\%$. Во-вторых, давление прессования у модифицированного катода выше в 2-3 раза по сравнению с типовым в зависимости от свойств исходного W порошка. Поэтому плотность дисков и процент пропитки активным веществом у данных катодов сильно отличаются. У модифицированного катода диск более плотный, порядка 14 г/см^3 и имеет более низкий процент пропитки в партии от 4,4 до 7,5%, тогда как для типовых катодов данной конструкции, он составляет порядка 9,3-10,8% при плотности дисков $13,1-13,5 \text{ г/см}^3$.

Кроме того, для модифицированного катода стали просматриваться более мелкие частицы на крупных зернах размером порядка 0,5 мкм, чего не наблюдается у типового катода, предположительно это могут быть добавленные нанокластеры.

Аналогичные мелкие частицы удалось обнаружить и на электронном изображении типового катода, пропитанного модифицированным активным веществом с Углероном®.

Далее катоды типовые и модифицированные испытывались в условиях работы низкого вакуума. Испытания проходили две пары диодов: 1 – с типовым катодом и модифицированным Астраленами® и Углероном® и изготовленным по новой технологии катодом, прошедшими только операцию вакуумного отжига; 2- с типовым катодом и катодом, пропитанным модифицированным активным веществом с Углероном®, прошедшими операции вакуумного отжига и глубокого ионного травления поверхности.

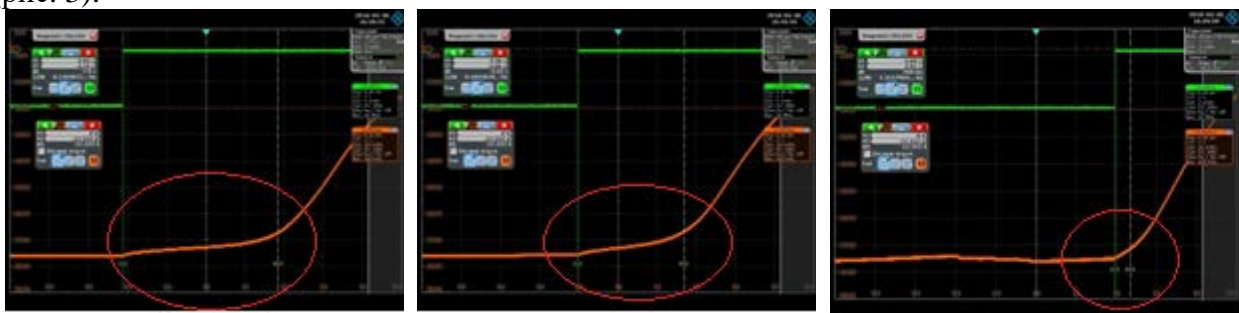
Эксперимент проводился на уникальной установке обработки катодно-сеточных узлов, выполненной по спецзаказу и предназначенной для откачки экспериментальных макетов и испытания их на эмиссионную способность. Установка оснащена вакуумной камерой, низковольтным и высоковольтными источниками питания, вольтметром, средствами откачки и измерения вакуума.

Перед испытаниями макеты демонтировались из стеклянных колб и устанавливались в вакуумную камеру с последующей откачкой до вакуума $(1,4-1,6) \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. и дальнейшим поочередным обезгаживанием катодов и анодов по разработанной методике.

Далее проводился напуск воздуха из атмосферы в камеру с последующей регистрацией параметров анодного тока и давления при постоянном анодном напряжении.

Ожидания по повышенной устойчивости поверхности МПК к отравляющему воздействию атмосферы в отношении модифицированных катодов не оправдались, они показали худшие параметры по сравнению с типовыми катодами. Все 4 испытанных катода восстановили первоначальное значение анодного тока 31 мА (плотность 0,5 А/см²) при откачке камеры до вакуума $\approx 2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. В процессе проведения испытаний установлено, что снижение эмиссии до контрольной величины (падение тока на 20%) для модифицированных катодов происходит при давлениях $\approx 3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., тогда как для типового такого снижения тока наблюдается при давлениях $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Кроме того, как изначально и предполагалось, с ухудшением вакуума режим ограничения тока пространственным зарядом у всех катодов уменьшается, а потом исчезает (рис. 3).



а)

б)

в)

Рис. 3. Изменение накальной характеристики типового катода при давлениях: а) $1,9 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., б) $6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., в) $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Итак, можно сделать следующие выводы:

- модификация Углероном® активного вещества увеличивает температурный запас МПК, что положительно влияет на его долговечность;
- малые концентрации Астраленов® (0,2 – 0,7 % масс.) в матрице и Углерона® (0,1-0,2 % масс.), добавленного в активное вещество вносят положительный вклад в эмиссию катода;

- добавка данных наноуглеродных частиц повышает чувствительность катода к условиям вакуума.

Остается еще ряд вопросов, связанных с пониманием механизма влияния Астраленов® и Углерона® на работу МПК, поэтому планируется также провести эксперимент по измерению скорости испарения модифицированного активного вещества с катода, а также осуществить расчет средней работы выхода электронов с поверхности модифицированных катодов методом прямых Ричардсона.

Библиографический список

1. Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок. Успехи физических наук. 2010 г., Т. 180, №9, с.897-930.
2. Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Gnuchev N.M., Davydov S.N., Krel S.I., Loginov B.A. Field-induced electron emission from nanoporous carbon of various types. St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics, 2015 г., №1, pp. 47-55.
3. Фурсей Г.Н., Петрик В.И., Новиков Д.В. Низкопороговая автоэлектронная эмиссия из углеродных нанокластеров, полученных методом холодной деструкции графита. Журнал технической физики. 2009 г., Т. 79, №7, стр. 122-126.
4. Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А., Яфясов А.М., Павлов Б.С., Божевольнов В.Б. Автоэлектронная и взрывная эмиссия из графеноподобных структур. Журнал технической физики. 2013 г., Т. 83, №6, стр. 71-77.
5. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Полевая электронная эмиссия с иридиевого острия, покрытого углеродом. Журнал технической физики. 2017 г., Т. 87, №11, стр.1729-1733.
6. Т. М. Krachkovskaya, G. V. Sahadji, S. D. Zhuravlev. Modern electron sources for TWTs in millimeter and submillimeter ranges. Zhurnal Radioelektroniki - Journal of Radio Electronics. 2017. No. 12. Available at <http://jre.cplire.ru/jre/dec17/5/text.pdf>.
7. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. Успехи физических наук. 2007 г., Т.177, №3, с.233-274.
8. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim. The electronic properties of graphene. Review of Modern Physics, October 2007, pp.1-55.
9. Харламова, М. В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных. Успехи физических наук. 2013 г., Т. 183, №11, с. 1145-1174.
10. A. N. Brozdnicenko, A. N. Ponomarev, V. P. Pronin, and V. V. Rybalko. Magnetic Properties of Multiwall Carbon Nanotubes and Astralenes in Strong Electric Fields. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007, V. 1, №1, pp. 110-112.
11. A.I. Shames, E.A. Katz, A.M. Panich, D. Mogilyansky, E. Mogilko, J. Grinblat, V.P. Belousov, I.M. Belousova, A.N. Ponomarev. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles. Diamond & Related Materials. 2009, 18(2009), pp. 505-510.
12. A. I. Shames, I. Felner, V. Yu. Osipov, E. A. Katz, E. Mogilko, J. Grinblat, A. M. Panich, V. P. Belousov, I. M. Belousova, and A. N. Ponomarev. π -Electron Network in Large Polyhedral Multi-Shell Carbon Nanoparticles. Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011, V. 3, pp. 41-48.
13. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Светлов И.А., Морозов А.Н. Активированные потоком ионов калия полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями в сильных электрических полях. Журнал технической физики. 2008 г., Т. 78, №11, стр. 119-122.
14. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г. Работа полевых эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в техническом вакууме. Журнал технической физики. 2013 г., Т. 83, №7, стр. 121-124.
15. Соминский Г.Г., Тарадаев Е.П., Тумарева Т.А., Гиваргизов М.Е., Степанова А.Н. Полевая эмиссия многоострийных кремниевых структур с защитными покрытиями. Журнал технической физики. 2016 г., Т. 86, №11, стр. 108-111.
16. Т. М. Крачковская, Л. А. Мельников, Г. В. Сахаджи, А. Н. Пономарев, А. С. Емельянов. Металлопористый катод, модифицированный наноуглеродом. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №11. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov17/16/text.pdf>
17. Сульфоддукт нанокластеров углерода и способ его получения: пат. 2 478117 С2 Рос. Федерация № 2010105074/04; заявл. 08.02.2010; опубл. 27.03.2013, Бюл.№9, 6 с..
18. Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа: пат. 2 196731 С2 Рос. Федерация №2000124887/12; заявл. 21.09.2000; опубл.20 01 2003, 5 с.
19. Способ оценки долговечности термокатада: пат. 1447192 А СССР № 4106442/24-21; заявл. 8.05.1986; 3 с.