

13.4

## Металлопористые катоды, модифицированные нанокластерами углерода, с высокой долговечностью для применения в приборах СВЧ

© Т.М. Крачковская<sup>1</sup>, Л.А. Мельников<sup>2</sup>, О.Е. Глухова<sup>3,4</sup>, В.В. Шунаев<sup>3</sup>, П.Д. Шалаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НПП „Алмаз“, Саратов, Россия

<sup>2</sup> Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

<sup>3</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

<sup>4</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

E-mail: elektron.t@bk.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2020 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2020 г.

Принято к публикации 10 апреля 2020 г.

Представлены результаты расчетов физических и энергетических параметров нанокластерных структур компонентами активного вещества металлопористого катода, находящиеся в хорошем согласии с опытом. Экспериментально определено, что модифицированное сульфоддуктом нанокластеров углерода активное вещество имеет скорость испарения в 1.5 раза ниже, чем типовое. Испытания катодов, модифицированных нанокластерами углерода, в составе лампы бегущей волны космического назначения показали их долговечность 1 740 800 h при токоотборе 0.645 A/cm<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** углеродные нанокластеры, металлопористый катод, Астрален®, Углерон®, долговечность, приборы СВЧ.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.13.49593.18315

Надежность и долговечность, а также стабильность электрических характеристик электровакуумных приборов, требования к которым существенно возросли в настоящее время, в значительной степени определяются эмиссионной надежностью и долговечностью катодов, т.е. эмиссионной способностью катода и ее стабильностью в процессе работы. Эмиссионная способность и долговечность катода обусловлены как внутренними, так и внешними факторами.

Внутренними факторами, определяющими потенциально возможные эмиссионные свойства катода и его типовую долговечность, являются состав и скорость испарения активного вещества, состав и пористость губки, чистота материалов катодного узла, режим работы.

Благоприятными внешними условиями служат, во-первых, высокий вакуум и отсутствие отравляющих катод газов непосредственно в вакуумном объеме оболочки прибора; во-вторых, отсутствие загрязнений на поверхности электродов прибора, способных под действием тепловых и электрических (токовых) нагрузок выделяться в вакуумный объем и отравлять катод; в-третьих, отсутствие легкоаerosольных материалов во внутриламповой арматуре, которые могут при напылении на катод приводить к его необратимому отравлению; отсутствие пробоев между электродами (особенно между катодом и другими электродами), приводящих к разрушению катода.

Обеспечение первых двух из перечисленных условий в значительной степени зависит от способов и режимов обработки прибора при откачке и тренировке, от способов предварительной механической, термической и химической обработки и очистки внутриламповых электродов, деталей и узлов, а также от физико-химических свойств конструкционных материалов внутриламповой арматуры. Последние условия главным образом зависят от физико-химических свойств конструкционных материалов и методов предварительной обработки их перед сборкой, которые в достаточной степени описаны в литературе, например в работе [1].

Также известны конструкторские предложения по повышению долговечности катодов, связанные с увеличением запаса активного вещества: так называемый катод с подпитывающей камерой [2]. Недостатком такой конструкции является сложность изготовления, и, если бы удалось снизить скорость испарения активного вещества в рамках однослойной матрицы металлопористого катода (МПК) с сохранением необходимого уровня эмиссии, это было бы более надежно. В рамках данного направления в [3] были исследованы эмиссионные свойства катодов с добавлением металлов платиновой группы (Os, Ru и др.) в состав металлической матрицы МПК. Полученные результаты выглядят перспективными с точки зрения повышения долговечности, но по эмиссионной способности совпадают с результатами испытаний МПК с покрытой теми же металлами эмитирующей поверхностью. Кроме того, для таких конструкций встает вопрос экономичности изготовления катодов ввиду увеличения расхода драгметаллов. Для МПК с покрытием на эмитирующей поверхности, которые в основном и применяются в настоящее время, существует также проблема сохранения состава покрытия в процессе эксплуатации. Со временем под действием температуры вольфрам из матрицы диффундирует в осмиевый слой и образует интерметаллическое соединение, после чего

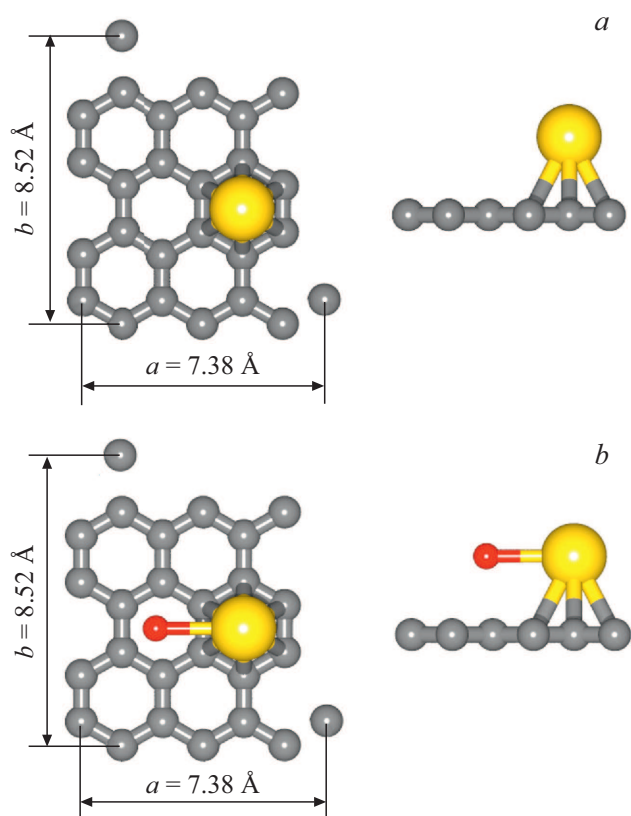


Рис. 1. Общий вид (сверху и сбоку) графеновых наночастиц с присоединенными атомарным барием (а) и молекулой ВаО (b).

работа выхода МПК повышается, и его эмиссионные характеристики снижаются.

Для устранения указанных недостатков для катодов сверхдолговечных ламп бегущей волны (ЛБВ) предлагается использовать модификацию МПК наноуглеродными частицами: Астраленами® и сульфаддуктом нанокластеров углерода (Углероном®).

В работах [4,5] уже сообщалось о положительных результатах испытаний на долговечность катодов, модифицированных наноуглеродом, в диодном режиме (предположительно за счет снижения скорости испарения активного вещества — алюмината бария-кальция — и снижения работы выхода электронов). В частности, было отмечено снижение количества активного элемента (Ва) на эмиссионной поверхности модифицированного катода, а также значительно меньшее количество напыленных с катода активных элементов Ва и О на поверхности анода, чем для типового катода, но механизм влияния углеродных нанокластеров на работу МПК был изучен недостаточно.

Цель настоящей работы состоит в теоретическом обосновании улучшенных эмиссионных свойств МПК, модифицированных наноуглеродом, а также в их проверке в вакуумных условиях реального прибора.

Известно, что Углерон® — это неупорядоченное множество графеновых листов, а Астрален® — мно-

гослойный тор, состоящий из свернутых графеновых листов, находящихся друг в друге. Для объяснения результатов, полученных в работе [4], было проведено моделирование взаимодействия моно- и бислойного графена с барием и оксидом бария. Графеновый лист состоял из 24 атомов углерода. Оптимизация с помощью  $16 \times 16 \times 1$ -разбиения зоны Бриллюэна по схеме Монкхорста–Пака проводилась в рамках метода DFT (density functional theory) в программном пакете Quantum-Espresso [6]. В ходе оптимизации рассматриваемые структуры помещались в периодический ящик с векторами трансляции  $a = 7.38 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.52 \text{ \AA}$ . Общий вид равновесной конфигурации графена и бислойного графена с присоединенными функциональными группами Ва и +ВаО представлен на рис. 1 и 2.

Энтальпия реакции образования связи  $\Delta H_f$  и энергия связи  $E_{bind}$  между графеном и барием определялись по формулам [7]:

$$\Delta H_f = E(\text{graphene} + \text{Ba}_{opt}) - E(\text{graphene}_{opt}) - E(\text{Ba}), \quad (1)$$

$$E_{bind} = E(\text{graphene} + \text{Ba}_{opt}) - E(\text{graphene}) - E(\text{Ba}). \quad (2)$$

Аналогично рассчитывались параметры для взаимодействия графена с оксидом бария, а также бислойного графена с барием и оксидом бария. Полученные результаты приведены в табл. 1. Из этой таблицы следует, что модуль энтальпии реакции образования соединения бислойного графена с барием и молекулой ВаО значительно выше, чем у монослойного. Это свидетельствует

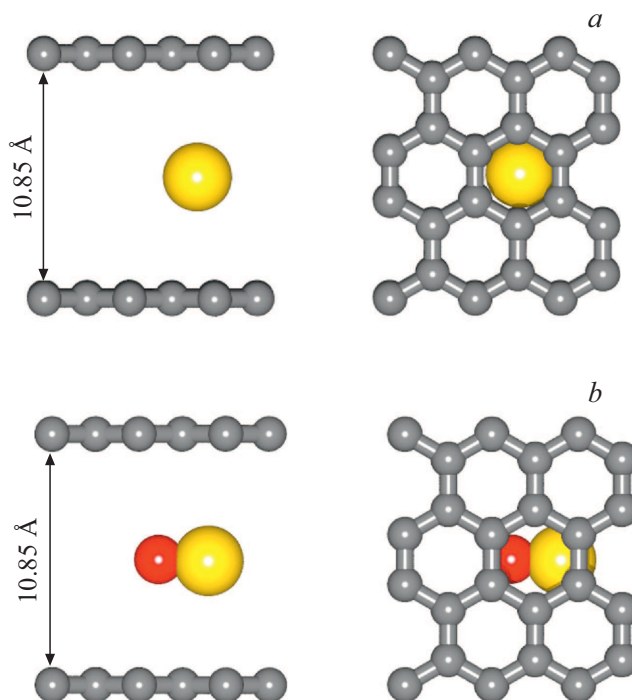


Рис. 2. Общий вид (сверху и сбоку) бислойных графеновых наночастиц с присоединенными атомарным барием (а) и молекулой ВаО (b).

**Таблица 1.** Энтальпия реакции образования связи и энергия связи между моно- и бислойным графеном с присоединенными функциональными группами –Ba и –BaO

Параметр	Графен + Ba	Графен + BaO	Бислойный графен + Ba	Бислойный графен + BaO
Энтальпия реакции образования связи, eV	-0.0892	-0.0025	-0.2048	-0.0067
Энергия связи, eV	-0.0874	-0.0018	-0.2024	-0.0056

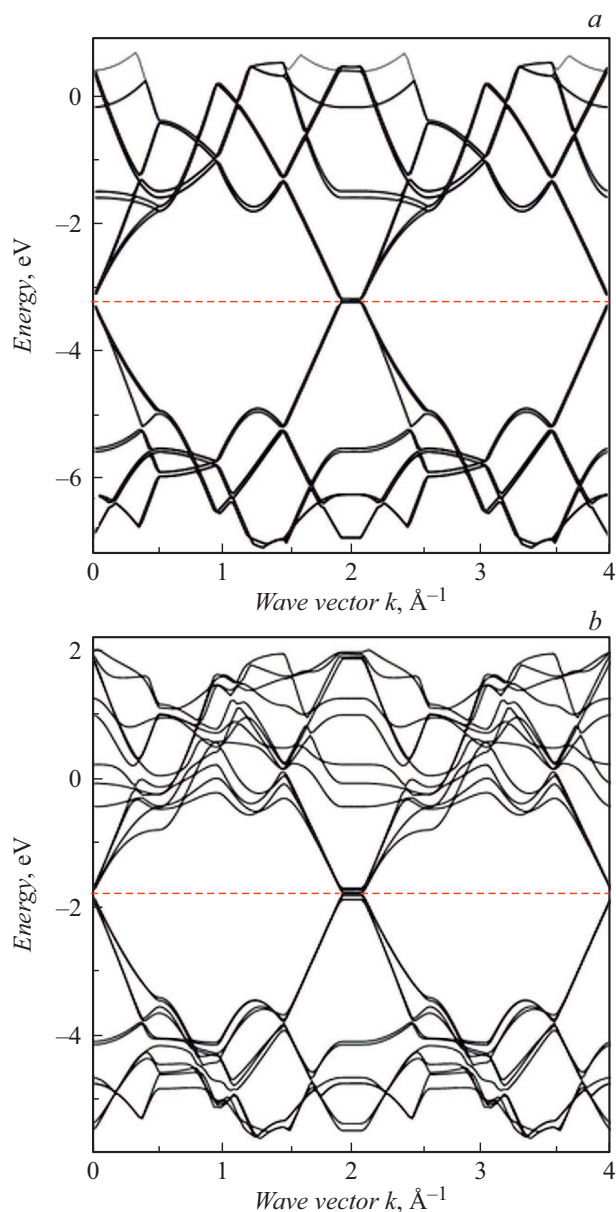
**Таблица 2.** Работа выхода исследуемых структур

Структура	Работа выхода, eV
Графен	4.66
Графен + Ba	2.77
Графен + BaO	3.51
Бислойный графен	3.17
Бислойный графен + Ba	1.88
Бислойный графен + BaO	2.65

о том, что образование соединений бария и оксида бария с бислойным графеном является энергетически более выгодным, чем с монослойным. Следовательно, функциональным группам –Ba и –BaO выгоднее находиться в полости нанокремнеземных частиц (в частности, Углерона®), чем на его поверхности. Кроме того, абсолютное значение энергии связи бислойного графена с барием и молекулой BaO выше, чем у монослойного. Это указывает на то, что связь атомарного бария и молекулы BaO с бислойным графеном прочнее, чем с монослойным; следовательно, чтобы разорвать связь бария с бислойным графеном, потребуется гораздо большая энергия.

Для подтверждения данных выводов была экспериментально определена скорость испарения активного вещества с поверхности катодов с типовым и модифицированным барий-кальциевым алюминатом с Углероном® при помощи пьезокварцевого взвешивания и метода Беккера. Эксперименты показали снижение скорости испарения для модифицированного активного вещества примерно в 1.5 раза.

Кроме того, был проведен расчет зонных структур моно- и бислойного графена с добавлением бария и оксида бария. На основании проведенных расчетов по величине энергии Ферми оценивалась работа выхода (табл. 2). На рис. 3 отчетливо видно смещение уровня Ферми для структуры бислойный графен + Ba относительно уровня Ферми чистого бислойного графена (с  $-3.17$  до  $-1.88$  eV). Из табл. 2 следует, что адсорбция бария и оксида бария на монослойном и бислойном графене приводит к снижению работы выхода до значений, которые существенно ниже работы выхода нанокремнеземных структур без адатомов и известного значения работы выхода классического углерода.

**Рис. 3.** Зонная структура бислойного графена (a) и бислойного графена, допированного барием (b). Штриховые линии указывают положение уровня Ферми.

В работе [8] также указано на особенности зонных структур Астраленов®, которые под действием внешнего электрического поля будут препятствовать диффузии

вольфрама в пленку осмия в процессе эксплуатации катода, а также его отравлению, что приведет к повышению срока службы.

На последнем этапе были исследованы эмиссионные параметры опытной ЛБВ с катодом, изготовленным по разработанной технологии с Астраленами® и Углероном® с покрытием пленкой состава Os–Ir–Al без подпитывающей камеры. Сравнение характеристик с серийными приборами показало, что ток катода, изготовленного по новой технологии, при рабочей температуре 1213 К (яркостной), равной рабочей температуре типового катода, на 10% выше, чем у типового. Перед постановкой на ускоренные испытания долговечности прибор успешно прошел 325 h прогона при пониженной температуре 1203 К (яркостной) по технологии ЛБВ с типовым катодом согласно методике [9] для прогнозирования индивидуальной долговечности конкретного катода в вакуумных условиях данного прибора.

В настоящий момент экспериментальный прибор имеет наработку 1700 h. Температура катода при ускоренных испытаниях превышает рабочую на 270 К, что соответствует коэффициенту ускорения 1024. Эмиссионная характеристика прибора удовлетворяет критериям годности: спад тока в рабочей точке не более 5%. По данным эксперимента, после наработки в режиме ускоренных испытаний 1700 h спад тока в рабочей точке равен нулю, что соответствует ресурсной долговечности катода при плотности тока  $0.645 \text{ A/cm}^2$  в составе ЛБВ более 1740 800 h. Испытания продолжаются.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Воронин В.И. Откачка электровакуумных приборов камерным и гнездовым способами / Под ред. Г.В. Конюшкова. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2010. 176 с.
- [2] Диспенсерные катоды с прогнозируемым сроком службы более 20 лет // Новости СВЧ-техники. 2015. № 6. С. 22–27.
- [3] Green M.C., Skinner H.B., Tuck B.A. // Appl. Surf. Sci. 1981. V. 8. P. 13–35.
- [4] Крачковская Т.М., Сторублев А.В., Сахаджи Г.В., Емельянов А.С. // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2018. № 4. С. 57–63. DOI: 10/32603/1993-8985-2018-21-4-57-63
- [5] Крачковская Т.М., Мельников Л.А. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 22. С. 11–18. DOI: 10.21883/PJTF.2018.22.46916.17460
- [6] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [7] Shunaev V.V., Glukhova O.E. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 4145–4149. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12616
- [8] Shames A.I., Katz E.A., Panich A.M., Mogilyansky D., Mogilko E., Grinblat J., Belousov V.P., Belousova I.M., Ponomarev A.N. // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. P. 505–510. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056
- [9] Ворожейкин В.Г., Дудкин В.Н., Набоков Ю.И. Способ прогнозирования индивидуальной долговечности электровакуумных приборов. Патент № 1277821 RU. Оpubл.: 06.10.2000.