

Технология изготовления и эмиссионные свойства модифицированных металлопористых катодов М-типа

© Т.М. Крачковская,¹ О.Е. Глухова,^{1,2,3} Д.А. Колосов^{1,2}

¹ Научно-производственное предприятие „Алмаз“,
410033 Саратов, Россия

² Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия

³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
119048 Москва, Россия
e-mail: elektron.t@bk.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2024 г.

Принято к публикации 19 декабря 2024 г.

Представлены усовершенствованная технология изготовления и результаты исследования эмиссионных свойств металлопористых катодов М-типа, модифицированных полиэдральными наночастицами фуллереноидного типа тороидальной формы — астраленами, в составе тугоплавкой матрицы и сульфоддуктом нанокластеров углерода — углероном, в составе активного вещества. Установлено, что катодно-сеточные узлы и приборы с катодами, модифицированными углероном, характеризуются повышенной долговечностью за счет снижения скорости испарения активного вещества при рабочей температуре катода 1050°C . Механизм повышения долговечности работы катода раскрыт с помощью молекулярно-динамического моделирования с применением метода функционала плотности. Обнаружено, что слоистыми углеродными наноструктурами эффективно удерживаются компоненты активного вещества катода — Ва и ВаО, с энергией адсорбции $\sim 2 - 3 \text{ eV}$. Экспериментальные исследования показали, что материал катодов, в составе которых присутствуют астралены, обладает более высокой термоэмиссионной способностью в режиме ограничения пространственным зарядом по сравнению с аналогичными катодами, в составе эмитирующего материала которых отсутствуют астралены. Экспериментальные исследования работы катодов, эмитирующие материалы которых модифицированы углероном и астраленами в различных комбинациях, показали, что долговечность их работы в 2–6 раз превосходит долговечность серийно применяемых катодов М-типа.

Ключевые слова: металлопористый катод, эмиссионные свойства, наноуглерод, астрален, углерон, теория функционала плотности, молекулярно-динамическое моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2025.05.60297.455-24

Введение

В настоящее время электровакуумные приборы (ЭВП) СВЧ диапазона широко используются в радиоаппаратуре наземного и воздушного применения [1–4]. Актуальной проблемой разработки ЭВП остается повышение эффективности элементной базы, в частности для ламп бегущей волны (ЛБВ) необходимо одновременно повышать выходную мощность в заданном диапазоне частот, и срок службы. Решение этой проблемы заключается в совершенствовании источника электронов, который должен обеспечивать необходимую плотность тока в течении необходимого срока службы. Актуальным параметром для ЛБВ космического назначения является долговечность катода не менее 15 лет (140 тыс. h) при плотности тока $1 - 2 \text{ A/cm}^2$ в непрерывном режиме [2,3], а для мощных импульсных ЛБВ, входящих в цепочки, применяемые в бортовых радиолокационных станциях (РЛС), — долговечность катодно-сеточного узла (КСУ) не менее 5000 h при плотности тока $5 - 7 \text{ A/cm}^2$ в квазинепрерывном режиме [4]. Причем для обоих видов

ЛБВ должен быть обеспечен не менее чем 1.3–1.5-кратный запас по долговечности катода относительно указанных параметров срока службы прибора. В последние десятилетия в РФ основным промышленно применяемым источником электронов в ЛБВ является металлопористый катод (МПК) с покрытием металлов платиновой группы (Os, Ru и др.) — МПК М-типа. Для обеспечения указанных выше величин плотности тока возможно применение скандиевых катодов (в состав материала катода входит скандий и/или его оксид), однако подобные катоды демонстрируют отсутствие воспроизводимости физико-технических параметров, характеризующих долговечность, и при этом показывают высокую чувствительность к уровню вакуума, что существенно ограничивает их промышленное внедрение [5].

На сегодняшний день выработаны определенные конструктивные предложения по повышению долговечности МПК за счет увеличения запаса активного вещества в катодной вольфрамовой матрице. В работе [6] предложена двухслойная конструкция катодной матрицы, у которой пористость рабочего слоя у эмиссионной

поверхности составляет 20–22 % для достижения более низкого испарения активного вещества из этой зоны, а нижнего слоя 40–45 % для обеспечения возможности подпитки рабочего слоя активным составом. Именно такой эмиттер называют катодом М-типа с подпитывающей камерой и в настоящее время его серийно применяют в ЛБВ космического назначения. Однако недостатком таких катодов является сложность их изготовления, высокий расход вольфрамового порошка и необходимость изготовления специальной прецизионной оснастки. Поэтому для повышения долговечности МПК также существует другой конструктивный подход по снижению скорости испарения активного вещества для конструкции МПК с однослойной матрицей с сохранением необходимого уровня эмиссии. В рамках этого подхода в работах [7–9] были проведены исследования эмиссионных свойств катодов с добавлением металлов платиновой группы (Os, Ru, Ir, Re) в состав металлической матрицы МПК — катоды ММ-типа. В работе [7] указывается, что катоды, изготовленные на основе смесей осмия и вольфрама, обладают в 6–8 раз меньшей скоростью испарения бария, чем обычные катоды М-типа, а наиболее низкое значение работы выхода электрона достигается при содержании осмия в губке катода 70–75 wt.%. При этом по долговечности катоды сопоставимы: при плотности тока 2 A/cm^2 срок службы ММ-катода составляет 140 тыс. h [3], а катода М-типа с подпитывающей камерой — 190 тыс. h при плотности тока 1.5 A/cm^2 [6]. Для сравнения — обычный катод М-типа (покрытие Os-Ru) без подпитывающей камеры имеет прогнозируемую долговечность 160 тыс. h при плотности 0.6 A/cm^2 [10].

Наряду с этими разработками, актуальным направлением для совершенствования эмиссионных параметров МПК является его модификация нанокремниевыми материалами, благодаря их уникальным электронным и механическим свойствам [11–18]. В работах [15–18] получены положительные результаты внедрения углеродных наноструктур непосредственно в состав МПК, в частности, при модификации катодной матрицы астраленами [19] и активного вещества катодов углеродом [20]: ресурсная эмиссионная долговечность таких катодов в составе ЛБВ космического назначения в непрерывном режиме может быть не менее 10^6 h при плотности тока эмиссии катода до 0.645 A/cm^2 и $2.5 \cdot 10^5 \text{ h}$ при плотности 2 A/cm^2 [18].

Целью настоящей работы является выявление механизма и степени влияния модификации эмитирующего материала металлопористого катода М-типа и СММ-типа (МПК ММ-типа с покрытием) слоистыми углеродными наноструктурами типа „астралены“ и „углерон“ для достижения: 1) максимальной плотности тока в режиме ограничения пространственным зарядом; 2) повышения долговечности. Исследование закономерности взаимодействия углеродных структур с оксидом бария и барием осуществляется с помощью численного моделирования.

1. Металлопористые катоды, модифицированные нанокремниевым и иридием

Для исследования выбраны следующие конструкции — варианты исполнения катода:

1) однослойный МПК с покрытием Os-Ir-Al (М-типа), изготовленный из вольфрамового порошка фракции А (W-A) с добавлением 0.5 % астраленов и пропитанный алюминатом бария-кальция 3:0.5:1 ($3\text{BaO} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Здесь и далее вольфрамовый порошок марки ВЧДК фракции А и более мелкой фракции Б по ТУ 48–19–70–84, проценты добавления нанокремниевых частиц весовые;

2) однослойный МПК М-типа, изготовленный из вольфрамового порошка фракции Б (W-B) с добавлением 0.5 % астраленов и пропитанный алюминатом бария-кальция 3:0.5:1;

3) однослойный МПК М-типа, изготовленный из W-A с добавлением 0.5 % астраленов и пропитанный алюминатом бария-кальция 3:0.5:1 с добавлением 0.2 % углеродом;

4) однослойный МПК М-типа, изготовленный из W-B с добавлением 0.5 % астраленов и пропитанный алюминатом бария-кальция 3:0.5:1 с добавлением 0.2 % углеродом [21];

5) однослойный МПК М-типа, изготовленный из W-A с добавлением 10 % иридия (Ir) и пропитанный алюминатом бария-кальция 3:0.5:1;

6) однослойный МПК М-типа, изготовленный из W-A с добавлением 10 % Ir и пропитанный алюминатом бария-кальция 3:0.5:1 с добавлением 0.2 % углеродом;

7) однослойный МПК М-типа, изготовленный из W-A и пропитанный алюмосиликатом бария-кальция ($3\text{BaO} \cdot 0.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{SiO}_2$) с добавлением 0.2 % углеродом.

Ранее в работах [17,18] были исследованы однослойные конструкции МПК: W-B + 0.5 % астраленов с пропиткой алюминатом бария-кальция и W-B + 0.5 % астраленов с пропиткой алюминатом бария-кальция с добавлением 0.2 % углеродом (варианты конструкций 2 и 4), которые показали улучшение эмиссионных свойств МПК, однако технология их изготовления была экспериментальной и требовала доработки для дальнейшего промышленного использования. Варианты конструкций 1 и 3 изготовить не удалось по причине неудовлетворительной механической прочности катодных таблеток. Одной из задач было достижение равномерного распределения астраленов в вольфрамовой губке и улучшение качества структуры вольфрамового диска. Вторая задача состояла в повышении качества и идентичности активных составов, модифицированных углеродом, от партии к партии.

Для решения первой задачи было предложено два изменения в технологическом процессе подготовки смеси порошков для изготовления губки катода: во-первых,

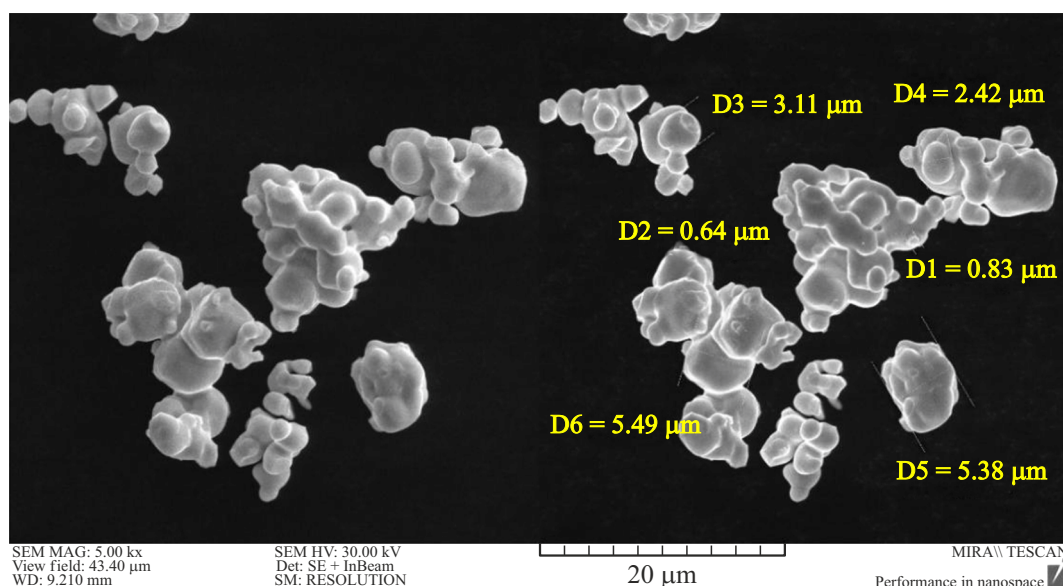


Рис. 1. Смесь порошков W-A с астраленами после отжига.

провести перемешивание неотожженного вольфрамового порошка (фракций А или Б) с астраленами на мельнице в барабане с яшмовыми шарами в течение 3 h для улучшения гомогенизации смеси наночастиц и вольфрамового порошка, во-вторых, провести водородный отжиг уже смеси порошков для образования конгломератов наноуглеродных и вольфрамовых частиц (рис. 1) [22].

Из полученной смеси были изготовлены катодные таблетки диаметром 3.5 mm, при чем удельное давление прессования для получения удовлетворительной механической прочности заготовки снизилось примерно в 1.5 раза относительно первоначальной экспериментальной технологии. Полученные таблетки однократно спекли в водороде по серийно применяемому режиму, который обеспечил необходимые параметры заготовки. Преимуществами усовершенствованной технологии по сравнению с исследованной ранее [21] является исключение ручной операции перемешивания смеси порошков пестиком, а также сокращение время спекания дисков с 8 до 3 h. По типовой технологии также были изготовлены катодные таблетки надлежащего качества диаметром 3.5 mm из смеси вольфрамового порошка фракции А с Ig, отличие состояло только в том, что смесь предварительно отожженного вольфрамового порошка и исходного Ig смешивали аналогично смеси с астраленами на мельнице в барабане с яшмовыми шарами в течение 3 h. По результатам металлографического анализа все катодные таблетки с астраленами (рис. 2, *a, b*) имеют равномерную качественную структуру, отсутствуют уплотнения и трещины, которые наблюдались при первоначальной технологии (рис. 2, *c*). Таблетки с Ig не имеют трещин, присутствуют небольшие уплотнения, однако в целом также имеют удовлетворительный вид (рис. 2, *d*). Полученные результаты открывают возможность изготов-

ления катодов с астраленами диаметром 10 mm для мощных импульсных ЛБВ, что при изготовлении по первоначальной технологии было невозможно ввиду неудовлетворительных параметров катодной таблетки и ее низкой механической прочности.

Для решения второй проблемы — повышения качества и идентичности активных составов, модифицированных углеродом — было предложено усовершенствовать процесс растворения наноуглеродных частиц в полярном растворителе (деионизированной воде). Так, относительно первоначального цикла изготовления модифицированного активного вещества, были расширены диапазоны времени и мощности обработки ультразвуком, количество циклов обработки ультразвуком, а также времени отстаивания раствора до получения полного растворения наноуглеродных частиц [23]. По усовершенствованной технологии модификации активного вещества были изготовлены алюминат и алюмосиликат бария-кальция для пропитки ранее изготовленных катодных таблеток, с которыми были изготовлены катоды. Качество полученных составов проконтролировано методом рентгенофазового анализа с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т. Из анализа следует, что оба вещества имеют основную схожую фазу алюминат бария-кальция $Ba_5CaAl_4O_{12}$.

2. Исследование эмиссионных свойств модифицированных катодов

В составе диодов были исследованы эмиссионные характеристики модифицированных катодов и катодов штатной конструкции диаметром 2.8 mm, кроме того, проведено сравнение с параметрами модифицированных катодов, изготовленных по первоначальной технологии.

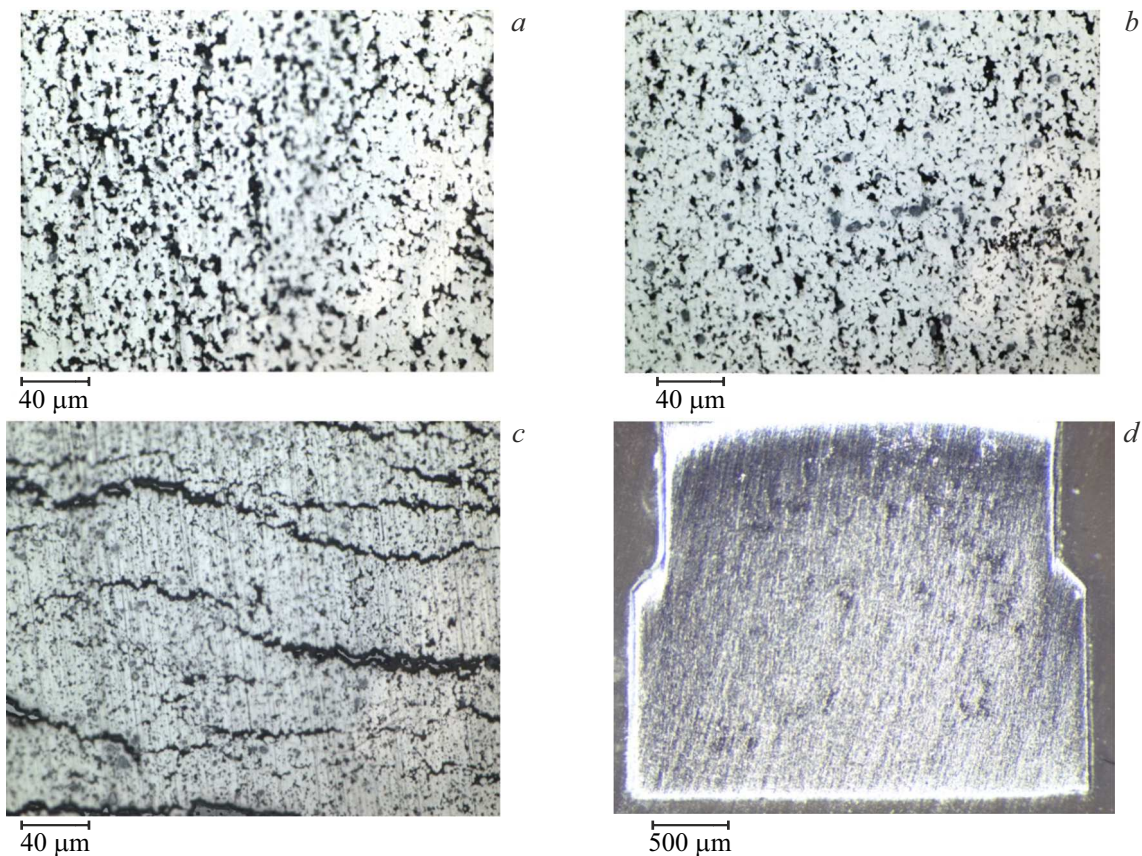


Рис. 2. Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа МБС, шлифов 1/3 катодных таблеток: *a* — W-A с астраленами; *b* — W-B с астраленами; *c* — W-B с астраленами; *d* — W-A с Ir.

Первоначально эмиссионную способность катодов оценивали при плотности тока 1 A/cm^2 по значению характеристической температуры T_x (норма T_x для МПК М-типа по стандарту АО „НПП „Алмаз“ составляет $\leq 900^\circ\text{C}$), при которой режим работы катода переходит из режима ограничения пространственным зарядом в режим температурного ограничения (табл. 1).

Из таблицы следует, что среднее значение T_x для всех катодов с астраленами ниже относительно типовых и катодов с иридием, что говорит о большей их эмиссионной способности, кроме того, для катодов W-B с астраленами, изготовленных по новой технологии с типовой пропиткой, значения T_x ниже, чем для МПК, изготовленных по первоначальной технологии.

На следующем этапе проведено исследование максимальной эмиссионной способности катодов. Для определения рабочего режима катода вначале были сняты вольт-амперные характеристики (ВАХ) в импульсном режиме в диапазоне температур катода $1150\text{--}800^\circ\text{C}$ (T_c). Далее были сняты локальные характеристики для разных плотностей тока (J), результаты измерений приведены в табл. 2.

Из таблицы следует, что лучшую эмиссионную способность имеют катоды М-типа, модифицированные астраленами или иридием, а максимальную показывают

модифицированные катоды, изготовленные по новой технологии из W-B с астраленами. Полученные данные по катодам типовой технологии и с Ir (10%) согласуются с данными, приведенными в работах [24,25].

На последнем этапе катоды были испытаны на долговечность в составе диодов, КСУ и приборов в форсированном по температуре режиме. Диоды проходили испытания с токоотбором 1 A/cm^2 и при максимально допустимом коэффициенте ускорения, при котором испытательная температура катода составляла $1180^\circ\text{C}_{\text{бр}}$. Соответственно максимальный коэффициент ускорения получился на более эмиссионно-активных катодах ввиду их низкой характеристической температуры. Типовой и модифицированные углеродом катоды в КСУ и приборе проходили испытания в режиме непрерывного горения с коэффициентом 7 без токоотбора, типовой катод (диаметр 10 mm) испытывался в ЛБВ с токоотбором 5 A/cm^2 в номинальном по температуре режиме. Критерии работоспособности катода, контролируемые в процессе испытаний: 1) разница между рабочей и характеристической температурой катода (ΔT_x) не ниже 50°C ; 2) падение тока катода (I_c) в рабочей точке менее 10%. Характеристическая температура T_x катодов определялась по 20% спаду тока относительно рабочего. В диодах и КСУ с типовым катодом также регистрировалось давление

Таблица 1. Характеристические температуры катодов

№п/п	Тип технологии	Состав катодной таблетки	$T_x, ^\circ\text{C}_{br}$	$T_x(av), ^\circ\text{C}$
Пропитка типовым алюминатом				
1	Новая технология	W-A с астраленами	850	850
2			850	
3		W-B с астраленами	815	
4			840	
5	Типовая технология	W-A с Ir	895	877
6			860	
7	Технология [22]	W-B с астраленами	877	849
8			840	
9			830	
10	Типовая технология	W-A	885	867
12			850	
12			865	
Пропитка алюминатом с углеродом				
13	Новая технология	W-A с астраленами	847	851
14			868	
15			840	
16		W-B с астраленами	840	
17			845	
18			865	
19	Типовая технология	W-A с Ir	853	858
20			860	
21			860	

Таблица 2. Максимальные плотности тока катодов в режиме ограничения пространственным зарядом

Типовая технология				Технология [22]		Новая технология			
W-A		W-A с Ir		W-B с астраленами		W-B с астраленами		W-A с астраленами	
$J, \text{A/cm}^2$	$T_c, ^\circ\text{C}_{br}$	$J, \text{A/cm}^2$	$T_c, ^\circ\text{C}_{br}$	$J, \text{A/cm}^2$	$T_c, ^\circ\text{C}_{br}$	$J, \text{A/cm}^2$	$T_c, ^\circ\text{C}_{br}$	$J, \text{A/cm}^2$	$T_c, ^\circ\text{C}_{br}$
5	980	4	965	2.6	915	4	960	4	950
8	1010	8	970	5.6	955	8	970	8	960
12	1035	12	985	10.1	990	12	980	12	1020
20	1070	20	1040	20	1040	20	1030	20	1040
–	–	–	–	33	1070	33	1040	–	–

в макете (P). Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Из результатов испытаний следует, что катоды, модифицированные нанокремнеземом, имеют большую ре-

сурсную долговечность: МПК только с углеродом показывают большую долговечность относительно катодов с типовой пропиткой, а катоды только с астраленами показывают более стабильные эмиссионные характе-

Таблица 3. Результаты испытаний катодов на долговечность

Тип макета	Тип технологии	Состав катодной таблетки/ пропитка	$\Delta T_x, ^\circ\text{C}$ в рабочей точке, %	Падение I_c	$P, \text{Тотг}$	Реальная наработка, h	Ресурсная долговечность, h
Диод	Типовая	W-A/ типовой алюминат	48	6.7	$2.2 \cdot 10^{-6}$	4010	64160
		W-A/ алюминат с углероном	49	5.16	$2.9 \cdot 10^{-6}$	8824	141184
	[22]	W-Б с астраленами/ алюминат с углероном	90	1.13	$5.6 \cdot 10^{-6}$	6665	106640
	Новая технология	W-A с астраленами/ типовой алюминат	45	6.69	$8.6 \cdot 10^{-7}$	164	167936
		W-Б с астраленами/ типовой алюминат	60	3.65	$9.5 \cdot 10^{-7}$	164	221564
КСУ	Типовая	W-A с Ir/ типовой алюминат	65	5.26	$9.8 \cdot 10^{-7}$	164	48216
		W-A/ алюмосиликат с углероном	77	2.8	–	900	6300
		W-A/ типовой алюмосиликат	50	3.55	$1.8 \cdot 10^{-5}$	450	3240
ЛБВ		W-A/ алюмосиликат с углероном	80	0.1	–	539	3773
		W-A/ типовой алюмосиликат	60	0.5	–	1235	1445

ристики с наработкой, их испытания продолжаются. Катоды СММ-типа с Ir (10%) за указанный промежуток наработки не показали преимуществ по долговечности, относительно типовых МПК М-типа, испытания на долговечность продолжаются.

3. Теоретическое исследование взаимодействия углеродных структур с барием и оксидом бария при рабочей температуре катода

В качестве механизмов, объясняющих повышенную долговечность МПК с нанougлеродом — астраленами и углероном, в работах [18,26] предложено следующее: повышение сохранности эмиссионной пленки Os-Ir-Al на поверхности катода за счет замедления взаимной диффузии между пленкой и вольфрамом в присутствии астраленов; устойчивость эмитирующего материала катодов с астраленами к вакуумным условиям и сниженная скорость испарения активного вещества с углероном. Эти механизмы подтверждены экспериментально. Предварительные результаты численного компьютерного моделирования, представленные в работе [26] и выполненные при участии авторов настоящей работы, показали наличие эффекта удержания атомов бария и молекул оксида бария между листами бислойного графена. Этот эффект объяснил снижение скорости испарения бария с поверхности катода. Исследования в работе [26] были проведены методом функционала плотности (DFT), который использует, как и другие квантово-механические

подходы, приближение Борна-Оппенгеймера. Последнее предусматривает изменение только электронной температуры, ядра остаются неподвижными и взаимодействие электронов рассматривается в потенциальном поле неподвижных ядер. Электронная температура определяет квантовую статистику Ферми-Дирака и соответственно распределение электронов по состояниям. В работе [26] электронная температура составляла 300 К, а температура в классическом понимании, определяемая скоростью движения атомов, составляла 0 К.

Настоящая работа является развитием предыдущих исследований и направлена на изучение эффекта удержания Ba и BaO при рабочей температуре катода 1050 °C (1323.15 K). Для расчета электронного строения комплексов „графен+Ba/BaO“ и энергии взаимодействия углеродной структуры с Ba/BaO также применяется метод DFT, реализованный в программном пакете SIESTA 4.1.5 [27,28]. Использовался базисный набор с двойной ξ поляризацией (DZP). При разбиении зоны Бриллюэна использовалась выборка Монкхорста-Пака с размером сетки $32 \times 32 \times 1$. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия рассчитывалась с использованием метода дисперсионной коррекции Гримме DFT-D2 [29]:

$$E_{total} = E_{DFT} + E_{disp}, \tag{1}$$

где E_{disp} — эмпирическая поправка для учета дисперсионных взаимодействий:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_{ij}^6}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \tag{2}$$

где s_6 — коэффициент масштабирования, который зависит от используемого функционала; C_6^{ij} — коэффициент дисперсионного взаимодействия для пары атомов i и j ; R_{ij} — расстояние между атомами i и j ; $f_{dmp}(R_{ij})$ — демпфирующая функция, уменьшающая вклад дисперсионных взаимодействий на малых расстояниях.

Для реализации моделирования при рабочей температуре катода применен метод молекулярной динамики (МД), в рамках которого временная эволюция атомной системы отслеживается интегрированием уравнений движения Ньютона. Суммарная сила, действующая на каждый атом, определялась через градиент потенциальной энергии, которая рассчитывается указанным выше методом DFT. Таким образом, моделирование взаимодействия объектов системы графен+Ва/ВаО при температуре $T = 1050^\circ\text{C}$ (1323.15 К) проводилось с помощью полуклассического подхода: энергетика системы рассчитывалась одним из первопринципных (*ab initio*) методов; траектории атомов рассчитывались в рамках классической механики с учетом начальных условий — атомной конфигурации кристаллической ячейки, отвечающей равновесному состоянию. Начальные значения скоростей атомов задаются соответственно необходимой температуре. Для поддержания этой температуры в ходе МД моделирования использовался один из известных алгоритмов „термостата“ — алгоритм Нозе-Гувера. Все разработанные алгоритмы основаны на молекулярно-кинетической теории газов, согласно которой температура — величина, пропорциональная средней кинетической энергии атомов. Любой алгоритм „термостата“ не обеспечивает постоянство температуры на протяжении всего временного интервала численного моделирования, поэтому значение температуры на всем протяжении МД моделирования колеблется около заданного значения в пределах $\pm 15\%$. Это неизбежно приводит к колебаниям кинетической и потенциальной энергий, а также энергии взаимодействия отдельных объектов системы друг с другом. Молекулярно-динамическое моделирование реализовано в том же пакете SIESTA 4.1.5. Предварительно (до МД моделирования) был выполнен поиск равновесной конфигурации атомной решетки кристаллической суперячейки с использованием модифицированного алгоритма Бройдена [30] и поправок Пулая, учитывающих силу, действующую на каждый атом, не менее 0.04 eV/\AA . Для поиска равновесной конфигурации, соответствующей глобальному минимуму полной энергии системы, был применен один из оптимальных математических алгоритмов глобальной оптимизации — „алгоритм имитации отжига“.

Взаимодействие углеродных структур с атомами бария/молекулами оксида бария характеризуется определенной энергией — энергия адсорбции E_{ads} . Она рассчитывается как модуль разности потенциальных энергий комплекса „графен+Ва/ВаО“ и его отдельных компонентов до взаимодействия. Величина этой энергии характеризует интенсивность взаимодействия Ва/ВаО с поверхностью графена. Ее положительное

значение свидетельствует о стабильности комплекса „графен+Ва/ВаО“, а также о том, что его формирование является энергетически выгодным. Чем выше температура, тем больше энергия теплового движения Ва/ВаО, поэтому при $T = 1050^\circ\text{C}$ объекты Ва/ВаО не будут оставаться на месте, перемещаясь по поверхности графена, в связи с чем, ожидаемо, интенсивность взаимодействия Ва/ВаО — графен и энергия адсорбции E_{ads} будут постоянно меняться во времени.

Проведена серия численных МД экспериментов в направлении выявления характера взаимодействия объектов комплекса „графен+Ва/ВаО“ во времени при температуре 1050°C (1323.15 К). Равновесная конфигурация суперячейки 2D-комплексов „графен+Ва/ВаО“, установленная в настоящей работе, характеризуется векторами трансляций $L_x = 8.52\text{ \AA}$ и $L_y = 7.38\text{ \AA}$. Численные МД эксперименты проводились для этих суперячеек в течение двух пикосекунд для установления закономерности временной эволюции изменения энергии адсорбции. На рис. 3. приведены полученные результаты — графики изменения энергии адсорбции во временном интервале (0; 2) ps, там же показаны суперячейки. Шкала изменения энергии адсорбции одинаковая в интервале (0.4–4.0) eV. Во всех случаях наблюдается изменение энергии во времени, как и предполагалось выше. В начальный момент времени энергия адсорбции соответствует значению температуры 0 К (для ядер) и 300 К (для электронов). Колебания энергии носят периодический характер.

Адсорбция атомов бария на моно-/бислойном графене характеризуется периодическим изменением во времени (рис. 3, a, b). Минимумы E_{ads} соответствуют максимальному удалению Ва от графена на расстояние 3.98 \AA в случае монослоя и наибольшему приближению к одному из графеновых слоев в случае бислоя, когда расстояние до обоих слоев составляет 2.80 и 2.856 \AA при межслойном расстоянии 5.656 \AA . Эти минимумы E_{ads} обусловлены возрастающей энергией электронного отталкивания при сближении атомов. Минимальное значение $E_{\text{ads}} \sim (1.27 \pm 0.03)/(1.97 \pm 0.03)\text{ eV}$ для моно/бислоя графена. Максимум E_{ads} достигается, наоборот, при мгновенном „залипании“ Ва-атома на монослой графена ($\sim 1.27 \pm 0.02\text{ eV}$) и среднем положении Ва-атома в пространстве между двумя слоями графена ($\sim 1.97 \pm 0.03\text{ eV}$). С помощью МД моделирования установлена причина периодического характера изменения энергии адсорбции. Она обусловлена миграцией (вследствие теплового движения) атома бария вдоль графена. Атом бария при этом оказывается в один момент времени над атомом углерода, затем оказывается в „потенциальной лунке“ гексагона, как показано на рис. 3, a, b (вставка). Поскольку атомная сетка графена имеет периодический характер, такие переходы между локализацией атомов бария сопровождаются преодолением некоторого потенциального барьера, что и приводит к периодичности изменения E_{ads} . Для монослоя период составляет $\sim 0.75\text{ ps}$, для бислоя — $\sim 1.5\text{ ps}$. Увеличение периода в случае бислоя вызвано

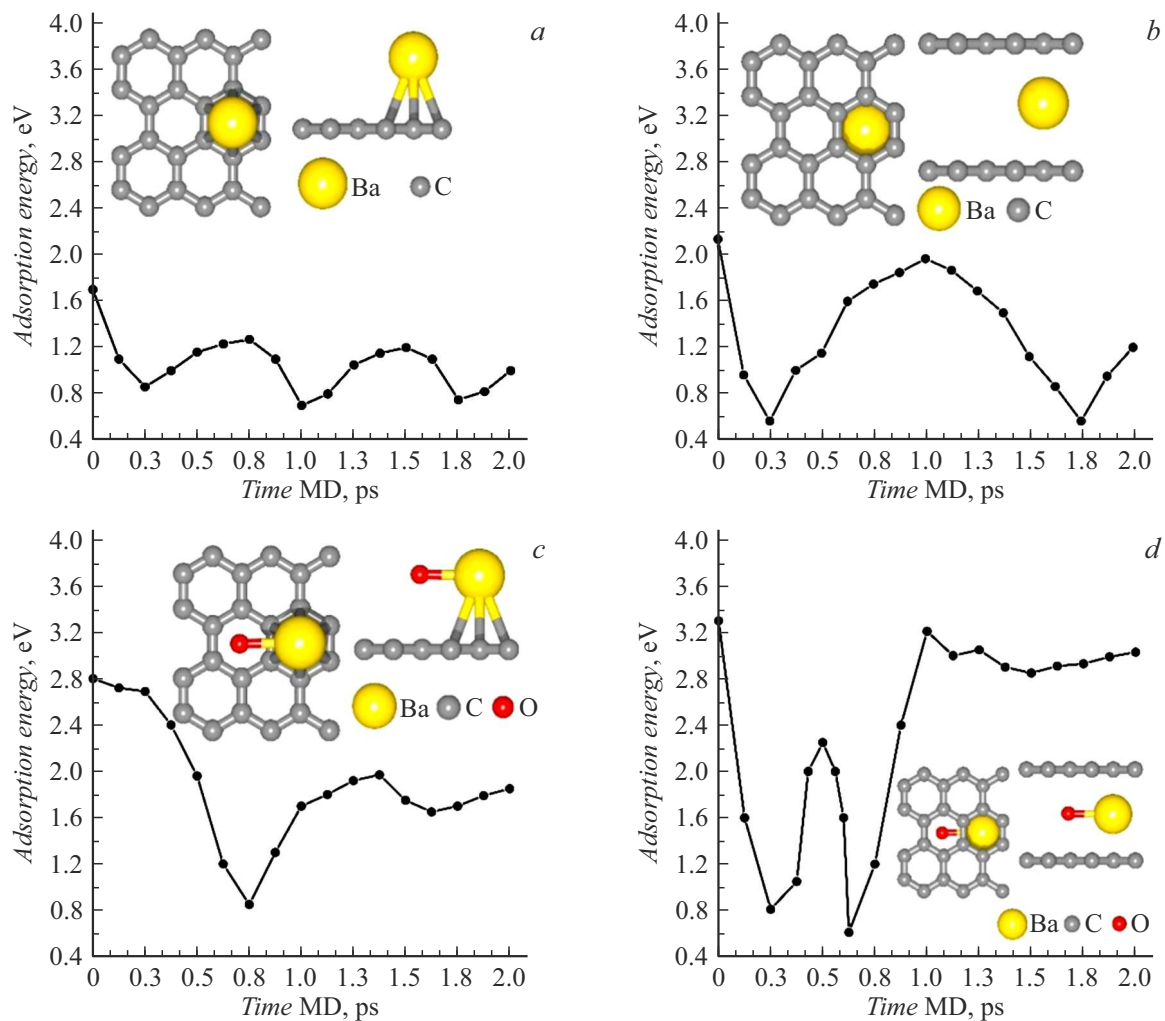


Рис. 3. Профиль изменения энергии адсорбции для структур: *a* — графен+барий, *b* — графен+оксид бария, *c* — бислойный графен+барий, *d* — бислойный графен+оксид бария.

более сложной траекторией движения атомов бария относительно атомной сетки бислоя.

Адсорбция комплексов ВаО принципиально отличается от предыдущего случая, потому что в этом комплексе присутствует химически активный кислород (рис. 3, *c, d*). МД моделирование показало, что в случае монослоя графена О-атом в составе ВаО быстро движется, пытаясь оторвать ВаО от поверхности (интервал времени 0–0.8 ps), когда энергия адсорбции уменьшается до 0.85 eV. Однако в следующие моменты времени комплекс ВаО притягивается графеном, что сопровождается образованием ковалентной связи С-О и „мостика С-О-Ва“. Формирование мостика происходит в момент времени ~ 1.4 ps, когда энергия адсорбции достигает максимального значения ~ 2 eV. Далее энергия адсорбции изменяется очень мало и колеблется около этого значения, поскольку сформировавшаяся ковалентная связь С-О не позволяет атому бария удаляться и мигрировать по графену.

Поведение комплекса ВаО в межслойном пространстве бислоя носит еще более сложный характер. Этот характер обусловлен влиянием двух факторов: миграцией ВаО вдоль графена; колебательным движением между слоями бислоя. В результате наблюдается резкое уменьшение энергии адсорбции, когда ВаО приближается к одному из слоев графена, затем резкое возрастание до ~ 3.2 eV. Это значение энергии отвечает формированию ковалентной связи С-О с одним из графеновых слоев. Как и в предыдущем случае, образуется „мостик С-О-Ва“. Далее энергия также меняется очень незначительно.

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энергии адсорбции для двух значений температуры: 0 и 1323.15 K (для этого значения температуры приведена средняя величина E_{ads} , соответствующая максимумам). Приведенные в таблице данные показывают, что энергетически наиболее выгодным является локализация атомов Ва и молекул ВаО в межслойном пространстве слоистого графена. Этот вывод физически корректен и справедлив

Таблица 4. Значения энергии адсорбции Ва/ВаО со слоистыми графеновыми структурами

Структура		Графен+Ва	Графен+ВаО	Биграфен+Ва	Биграфен+ВаО
Энергия адсорбции, eV	Температура 0 К	1.70	2.79	2.14	3.30
	Температура 1323.15 К	0.70	1.62	1.97	3.21

соответственно и для других слоистых углеродных наноструктур.

Следовательно, испарение активного вещества — Ва/ВаО — при добавлении углерона в структуру МПК снижается и тем самым продляет срок службы катода.

Заключение

Экспериментальные исследования подтвердили высокие эмиссионные свойства — уровень эмиссии и эмиссионную долговечность МПК, модифицированных астраленами и углероном, и изготовленных по усовершенствованной технологии. МПК с углероном за счет снижения скорости испарения активного вещества (Ва/ВаО) показывают большую долговечность относительно катодов с типовой пропиткой, а катоды только с астраленами показывают более стабильные эмиссионные характеристики во времени. Этот факт, установленный ранее экспериментально, исследован *in-silico* с применением молекулярно-динамического моделирования с целью выявления механизма увеличения долговечности при рабочей температуре катода 1050°С. Установлено высокое значение энергии адсорбции — до 3 eV, активного вещества с углеродными графеновыми слоями, что обеспечивает удержание вещества и снижение скорости его испарения. Новая технология изготовления катодов с наноуглеродом дает возможность получить как катоды диаметром 2.8 mm для космических ЛБВ с плотностью тока 2 A/cm² с ресурсной долговечностью свыше 15 лет, так и катоды диаметром 10 mm для мощных импульсных ЛБВ с плотностью тока 5–7 A/cm² с прогнозируемой долговечностью свыше 5000 h, поэтому дальнейшая разработка и испытания таких катодов является актуальной. МПК М-типа с 10%-ной добавкой Ir в вольфрамовой матрице не показали существенных преимуществ по эмиссии, относительно типовых МПК М-типа, испытания на долговечность продолжаются. Учитывая исследование [25], в перспективе можно рассмотреть увеличение процента содержания Ir в матрице до 50% с дальнейшим исследованием долговечности таких катодов.

Благодарность

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физической химии СГУ Ушакову А.В. за проведение рентгенофазового анализа активных веществ, а также сотрудникам НПК-12 АО „НПП „Алмаз“ начальнику

сектора разработки Емельянову А.С. за помощь в отработке технологии изготовления катодных матриц, модифицированных астраленами, и заместителю начальника комплекса по производству Богачеву Р.Ю. за проведение сборки макетов и измерение их эмиссионных характеристик.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (Проект FSRR-2023-0008).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.А. Апин, А.Б. Данилов, Н.А. Калистратов, Д.И. Кириченко, С.И. Кузюткин, С.А. Нефедов, А.Д. Рафалович, В.А. Сенчуров, П.Д. Шалаев. Радиотехника, **83**, (8 (12)), 6 (2019).
- [2] S. Kohler, J. Gastaud, J. Puech, R. Dionisio. *Wideband Highly Efficient Ka-band 250 W Space Traveling-Wave Tube THL20250C & THL20250R*. (22th IVEC. Proc. Virtual event. April 27–30, 2021. IEEE. p. 28)
- [3] *Европейские разработки спутниковых ЛБВ* (Новости СВЧ-техники, **6**, 16 (2024))
- [4] С.А. Нефедов, И.В. Поляков, Н.В. Ржевин. *Современное состояние и перспективы разработки и применения мощных импульсных ЛБВ X-диапазона с низковольтным управлением электронным потоком* (Научно-техническая конф. „Мощные вакуумные СВЧ-приборы“. Тезисы. М., 22–23 мая 2024, АО „НПП „Торий“, с. 16–17)
- [5] *Достижения китайских специалистов в разработке скандатных пористых термокатодов* (Новости СВЧ-техники, **4**, 28 (2024))
- [6] *Диспенсерные катоды с прогнозируемым сроком службы более 20 лет*. (Новости СВЧ-техники, **6**, 22 (2015))
- [7] M.C. Green, H.B. Skinner, V.A. Tuck. *Appl. Surf. Sci.*, **8** (2), 13 (1981).
- [8] M. Novak, D. Bussey, E. Daniszewski. *Cathode Life Test Facility*, AD-A234 309, (RL-TR-91-10 In House Report 1991).
- [9] Chen Lai, Jinshu Wang, Fan Zhou, Wei Liu, Daniel den Engelsen, Naihua Miao. *App. Surf. Sci.*, 1 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.08.038

- [10] G. Gaertner, W. Knapp, R.G. Forbes. *Modern Developments in Vacuum Electron Sources*. Topics in Applied Physics (Springer, Nature Switzerland, AG 2020135), p. 609. DOI: 10.1007/978-3-030-47291-7
- [11] A.N. Ponomarev, A.S. Rassokhin Magazine Civil Eng., **8** (68), 45 (2016). DOI: 10.5862/MCE.68.5
- [12] A.N. Ponomarev, A.V. Ivanov, M.V. Suyasova, A.Ye. Savenkova, D.V. Pyatin, O.V. Voytenok. Fire Technol., (2021). DOI: 10.1007/s10694-021-01094-1
- [13] J. Zhang, J. Xu, D. Ji, H. Xu, M. Sun, L. Wu, X. Li, Q. Wang, X. Zhang. Vacuum, **186** (110029), 1 (2021). DOI:10.1016/j.vacuum.2020.110029
- [14] F. Jin, A. Miruko, D. Litt, K. Zhou. J. Vac. Sci. Technol. A, **40** (013415), 1 (2022). DOI: 10.1116/6.0001467
- [15] В.Т. Тормозов, П.В. Мизинов, М.Г. Рыбин, Е.В. Жарый, В.А. Резнев, Е.Д. Образцова, Е.А. Образцова. Электронная техника, Сер.1, СВЧ-техника, **4** (543), 43 (2019).
- [16] X. Gong, H. Fan, C. Dong, X. Sun, Z. Bao, T. Liang, W. Hu. *Emission Performance of Graphene-Coated Ba-W Cathode* (22th IVEC. Proc. Virtual event. April 27–30, 2021. IEEE. p. 60–61)
- [17] В.И. Шестеркин, Т.М. Крачковская, П.Д. Шалаев, Л.Т. Баймагамбетова, С.Д. Журавлев, Д.И. Кириченко, Р.Ю. Богачев. Радиотехника и электроника, **67** (10), 1 (2022). DOI: 10.31857/S0033849422100102 [V.I. Shesterkin, T.M. Krachkovskaya, P.D. Shalaev, L.T. Baimagambetova, S.D. Zhuravlev, D.I. Kirichenko, R.Yu. Bogachev. J. Commun. Technol. Electron., **67** (10), 1198 (2022). DOI: 10.1134/s1064226922100102]
- [18] Т.М. Крачковская, П.Д. Шалаев, В.И. Шестеркин, Р.Ю. Богачев, Д.А. Тихомиров, Ю.А. Одинцова, Г.Р. Биктимирова. *Влияние режимов и времени работы на эмиссионные характеристики катодов М-типа, модифицированных нанокластерами углерода* (XXII Координационный науч. тех. семинар по СВЧ технике. Материалы. Нижний Новгород. 11–15 сентября 2023. АО „НПП „Салют“. с. 5–7)
- [19] A.I. Shames, E.A. Katz, A.M. Panich, D. Mogilyansky, E. Mogilko, J. Grinblat, V.P. Belousov, I.M. Belousova, A.N. Ponomarev. Diamond & Related Materials, **18**, 505 (2009). DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056
- [20] А.Н. Пономарев, М.Е. Юдович, А.А. Козеев. *Сульфидодукт нанокластеров углерода и способ его получения* (Патент №2478117, Заявл. 08.02.2010, Опубл. 27.03.2013)
- [21] Т.М. Крачковская, Г.В. Сахаджи, А.В. Сторублев, А.Н. Пономарев. *Металлопористый катод и способ его изготовления* (Патент №2658646, Заявл. 27.06.2017, Опубл. 22.06.2018)
- [22] Т.М. Крачковская, А.С. Емельянов, С.Д. Журавлев. *Способ изготовления металлопористого катода* (Патент № 2823125, Заявл. 09.10.2023, Опубл.18.07.24)
- [23] Т.М. Крачковская. *Способ модификации эмиссионного материала металлопористого катода* (Патент № 2830229, Заявл. 28.03.2024, Опубл. 18.11.24)
- [24] J. Li, Z. Yu, W. Shao, K. Zhang, Y. Gao, H. Yuan, H. Wang, K. Huang, Q. Chen, S. Yan, S. Cai. Appl. Surf. Sci., **251**, 151 (2005). DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.03.218
- [25] J. Wang. *Effect of Ir on the emission property of Ba dispenser cathode* (24th IVEC. Proc. Chengdu. April 26–28, 2023. IEEE. P. 541–542)
- [26] Т.М. Крачковская, Л.А. Мельников, О.Е. Глухова, В.В. Шунаев, П.Д. Шалаев. Письма в ЖТФ, **46** (13), 51 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.13.49593.18315
- [Т.М. Крачковская, Л.А. Мельников, О.Е. Глухова, В.В. Шунаев, П.Д. Шалаев. Tech. Phys. Lett., **46** (7), 673 (2020). DOI: 10.1134/S106378502007010X]
- [27] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler. Phys. Rev. B, **53**, R10441 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.53.R10441
- [28] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. J. Phys. Condens. Matter, **14**, 2745 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302
- [29] S. Grimme. J. Comput. Chem., **27**, 1787 (2006). DOI: 10.1002/jcc.20495
- [30] D.D. Johnson. Phys. Rev. B, **38**, 12807 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.38.12807