

Для цитирования:

Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П. Разработка технологии изготовления композитных катодов методом прессования пирографита с тройным карбонатом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 81–84.

For citation:

Lobanov S.V., Fedorov I.A., Sheshin E.P. Developing manufacturing technology of composite cathodes with method of pressing pyrolytic graphite with triple carbonate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 81–84.

УДК 537.533.9, 537.533.7, 537.58

С.В. Лобанов, И.А. Федоров, Е.П. Шешин

Святослав Вячеславович Лобанов, Иван Андреевич Федоров (✉), Евгений Павлович Шешин
Кафедра вакуумной электроники, Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701
E-mail: ggle.org@gmail.com, fia0228@gmail.com (✉), sheshin.ep@mipt.ru

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ КАТОДОВ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ ПИРОГРАФИТА С ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ

В данной работе описывается технология изготовления композитного катода, в котором графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение, и последующее исследование таких катодов в режиме термоавтоэлектронной эмиссии в температурном диапазоне 0-1100 °С с величинами анодных напряжений в диапазоне 1-15кВ. В статье были определены оптимальные условия прессования, исследованы разные методы обработки поверхности катода и получены автоэмиссионные характеристики катода.

Ключевые слова: вакуумная электроника, нанографитные материалы, автоэлектронная эмиссия, вакуумная электроника, композиционный катод, ионное травление

UDC 537.533.9, 537.533.7, 537.58

S.V. Lobanov, I.A. Fedorov, E.P. Sheshin

Svyatoslav V. Lobanov, Ivan A. Fedorov (✉), Evgeniy P. Sheshin
Department of Vacuum Electronics, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia
E-mail: ggle.org@gmail.com, fia0228@gmail.com (✉), sheshin.ep@mipt.ru

DEVELOPING MANUFACTURING TECHNOLOGY OF COMPOSITE CATHODES WITH METHOD OF PRESSING PYROLYTIC GRAPHITE WITH TRIPLE CARBONATE

In this work a manufacturing technology for a composite cathode is described. In this cathode draphite and emission-active substance forms intercalated chemical compound. These cathodes were studied in a mode of field thermo electrone emission at temperatures of 0-1100 °C

and anode voltages of 1 – 15 kV. The article contains results of determination of optimal pressing parameters, different methods of cathode surface processing and field emission current-voltage characteristics.

Key words: vacuum electronics, nanostructured graphite materials, field emission, field emission, composite cathode, ion etching

В настоящее время ведется активный поиск и исследование материалов для авто- и термоэмиссионных катодов, характеризующихся высокими плотностями тока и большим сроком службы. Одним из перспективных направлений является внедрение в различные структуры на основе углерода [1] щелочных и щелочноземельных металлов с целью понижения работы выхода этих структур.

Цель настоящей работы состояла в отработке технологии изготовления композитного катода, в котором графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение, и исследовании таких катодов в режиме термо-автоэлектронной эмиссии и характеристики свойств в температурном диапазоне 0–1100 °С и величинами анодных напряжений в диапазоне 1–15 кВ. Композиционный катод выполняется в виде слоистой структуры, где молекулярные слои графита регулярно чередуются с молекулярными слоями бария, стронция и кальция, а оксиды этих металлов сосредоточены в дефектах межслойных пространств, например, в углублениях и микропорах. Для этого смесь из измельченного пирографита и тройного карбоната щелочноземельных металлов, $(\text{Br}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ подвергают прессованию без связующего при различном давлении. В итоге получают образцы размером $2 \times 1 \times 1$ мм.

Важным преимуществом катодов из наноструктурированных материалов на основе графита также является возможность их экспонирования в атмосфере в течение длительного времени [2]. Традиционные оксидные катоды, прошедшие стадию активирования, на воздухе необратимо теряют свои эмиссионные свойства из-за гидролиза. В отличие от них катод, изготовленный прессованием из смеси термообработанного пирографита и тройного карбоната, после термополевого активирования и работы может быть вынесен на воздух. При изготовлении катодов методом прессования было показано, что изменение прикладываемого усилия и степень измельчения смешиваемых порошковых-компонентов напрямую влияет на морфологию поверхности и устойчивость получаемых образцов.

Процесс прессования заключался в следующем: в т-образную пресс-форму засыпалась смесь порошков из измельченного тройного карбоната щелочноземельных металлов и пирографита, после чего прессовалась под нагрузкой 3–25 кг/мм². Получаемый катод извлекался из пресс-формы.

В данной работе исследовались зависимости эмиссионных характеристик композитных катодов от способа подготовки рабочей поверхности и от давления прессования.

Методика измерения ВАХ катодов [3] была следующей: анодно-катодный узел и нагревательный элемент помещались в вакуумную камеру, затем производилась откачка камеры до давления остаточных газов порядка 10^{-6} Торр и измерялись ВАХ катода при комнатной температуре, после этого включался нагреватель и, при достижении катодом стабильной температуры в 650 °С, производилось повторное измерение ВАХ. Расстояние анод-катод было порядка 0,3–0,5 мм.

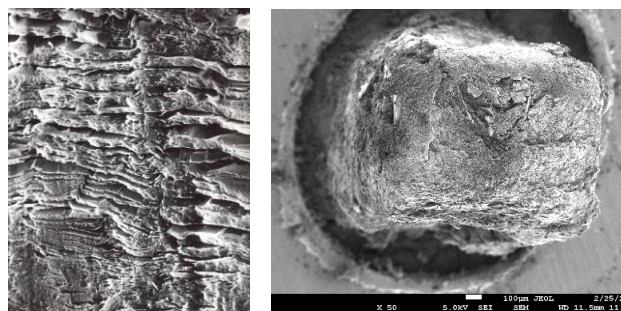


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности катода после механической обработки и ионного травления на атмосфере

Fig. 1. SEM images of cathode surface after mechanical processing and ion etching at atmosphere

Слоистая структура, показанная на рис. 1, обеспечивает устойчивость катода в активированном состоянии к воздействию атмосферы. Активное вещество, сосредоточенное в межслойных пространствах, а также в закрытых микродефектах кристаллической структуры, не подвергается воздействию воздуха, но в то же время при работе катода оно может беспрепятственно мигрировать между графитовыми плоскостями в виде слоистого соединения к эмитирующей поверхности. Вы-

ходы торцов слоистого соединения создают на эмитирующей поверхности микрорельеф [4], на котором при приложении напряжения между катодом и анодом происходит значительная концентрация электрического поля, что повышает эффективность работы такого катода в режимах термоавто- и автоэмиссии [5].

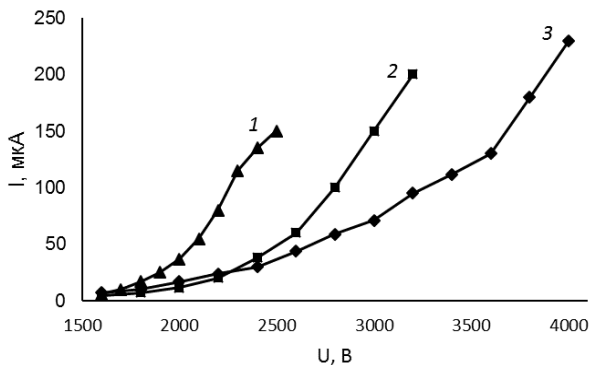


Рис. 2. ВАХ катодов в режиме термоавтоэмиссии при температуре 650 °С. 1 - обработка поверхности катода с помощью скола лезвием с последующим ионным травлением, 2 - ионное травление катода, 3 - скол катода лезвием

Fig. 2. Current-voltage characteristics of the cathodes operating in thermo field emission mode at 650 °C. 1 - cathode surface processing by breaking specimen in half with a razor blade followed by ion etching, 2 - ion etching of cathode, 3 - breaking with a razor blade (no any etching)

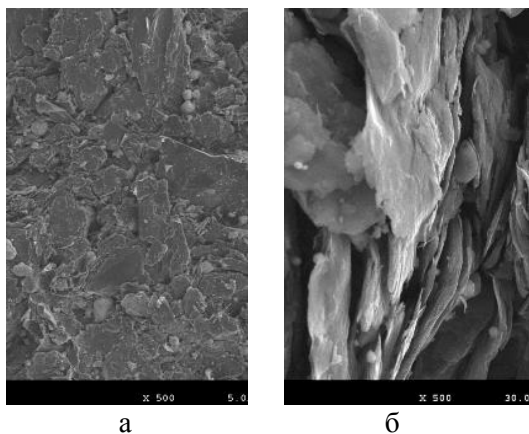


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности образца: а - при давлении прессования 3 кг/мм²; б - при давлении 25 кг/мм²
Fig. 3. SEM images of specimen surface for: а - processing pressure of 3 kg/mm²; б - processing pressure of 25 kg/mm²

Как видно из рис. 2, наилучшие катодные характеристики в зависимости от способа подготовки рабочей поверхности были получены после скола лезвием с последующим ионным травлением. В отличие от образцов без механической обработки здесь травление происходило по всей поверхности катода за счет образования неровностей после скола лезвием. Автоэмиссия наблюдалась при напряжении в 2,4 кВ, после нагревания эмис-

сия происходила уже при 1,6 кВ, и при 2,5 кВ достигался максимальный ток.

В ходе исследований зависимости от давления прессования было выявлено, что при давлении 3 кг/мм² (рис. 3а) большинство образцов разрушались при попытке их транспортировки, установки в стенд для эмиссионных испытаний и для РЭМ исследований.

При давлении прессования более 25 кг/мм² слоистой структуры не наблюдалось в связи с механическим разрушением слоев графита (рис. 3б).

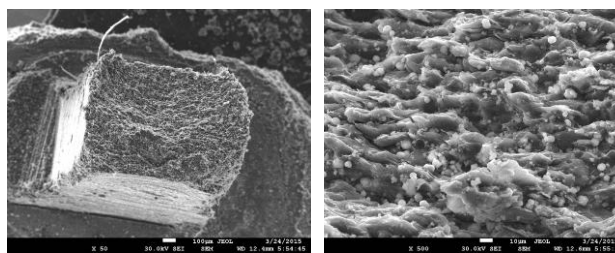


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности образца при давлении прессования 8 кг/мм²: а - увеличение 50 раз, б - увеличение 500 раз

Fig. 4. SEM images of specimen surface for processing pressure of 8 kg/mm²: а - увеличение 50 раз, б - увеличение 500 раз

В диапазоне давлений прессования 5-25 кг/мм² наилучшая морфология поверхности наблюдалась при 7-8 кг/мм² (рис. 4). При более низких давлениях происходило расслоение пирографита, что вело к повышению хрупкости катода и его разрушению в процессе изготовления. При более высоких давлениях происходило разрушение монослоев пирографита.

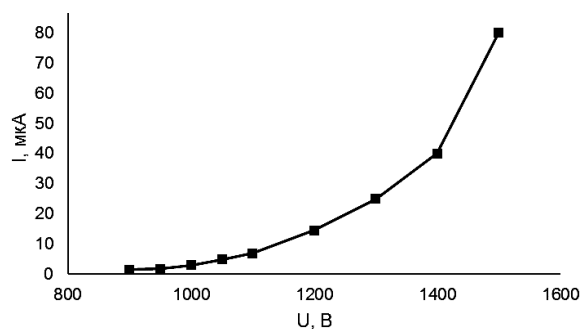


Рис. 5. ВАХ катодов при давлении 8 кг/мм²
Fig. 5. Current-voltage characteristics of cathodes made with processing pressure of 8 kg/mm²

На рис. 5 представлена ВАХ катода, изготовленного при давлении 8 кг/мм² и исследованного при комнатной температуре. Автоэмиссионный ток начинается при напряжении 900 В, что в 1,5 раза ниже, чем у лучших катодов, изготовленных при давлении 25 кг/мм².

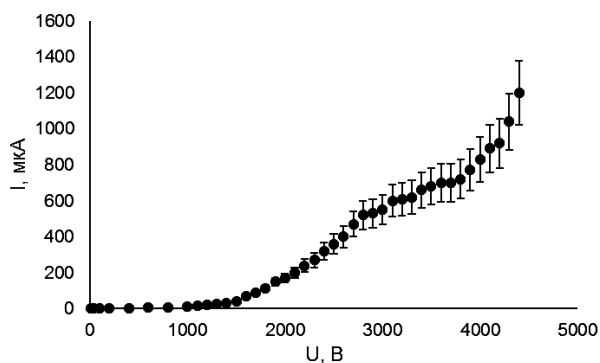


Рис. 6. ВАХ катода при давлении 7 kg/mm^2 в режиме максимального токоотбора

Fig. 6. Current-voltage characteristics of a cathode made with processing pressure of 7 kg/mm^2 (maximal current output mode)

В последних экспериментах токоотбор на холодном катоде, начинается при 1 кВ , а на горячем катоде (при температуре $650\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$) наблю-

дается термоэмиссионный ток при нулевом напряжении (рис. 6), что подтверждает, что катод находится в режиме термоэмиссии при температуре $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$. В последних экспериментах была достигнута плотность тока в $0,5 \text{ A/cm}^2$ при достаточно большом расстоянии анод-катод в $\sim 0,8 \text{ мм}$ и напряжении на аноде 9500 В .

Развитие методики изготовления катодов из пирографита, интеркалированного тройным карбонатом щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Ca) CO_3 , позволило получить морфологию поверхности, близкую к оптимальной, а также были найдены оптимальные методы обработки поверхности катода и оптимальные значения давления прессования, которые позволяют значительно уменьшить напряжение, при котором начинается токоотбор, и увеличить значения максимального тока эмиссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*. 2002. V. 51. P. 22. DOI:10.1080/00018730110113644
2. Антонов А.А. Слоисто-монокристаллический катод и способ его изготовления. А.С. СССР №1658756. 1991. С. 1-6.
3. Егоров Н.В., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. М.: Интеллект. 2011. 704 с.
4. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. Долгопрудный: МФТИ. 2001. 126 с.
5. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1958. 274 с.

REFERENCES

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*. 2002. V. 51. P. 22. DOI:10.1080/00018730110113644
2. Antonov A.A. Lamellar –solid cathode and the method of its preparing. USSR Patent №1658756. 1991. P. 1-6 (in Russian)
3. Egorov N.V., Sheshin E.P. Field emission. The principles and devices. L.: Intellect. 2011. 704 p. (in Russian)
4. Sheshin E.P. The surface structure and field emission properties of carbon materials. Dolgoprudny: MIPT. 2001. 126 p. (in Russian)
5. Elinson M.I., Vasil'ev G.F. Field emission. M.: Gos. izd. fiz.-mat. lit. 1958. 274 p. (in Russian)

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 18.07.2016

Received 21.06.2016
Accepted 18.07.2016