

На правах рукописи

Федоров Иван Андреевич

**Исследование термо-и автоэмиссионных свойств катодов из  
интеркалированного пирографита**

Специальность 01.04.04 – Физическая электроника

**Автореферат**

Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Долгопрудный 2019г

Работа прошла апробацию на кафедре вакуумной электроники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:** **Шешин Евгений Павлович**  
доктор физико-математических наук,  
заслуженный профессор, зам. зав. кафедрой  
«Кафедра вакуумной электроники» МФТИ.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технический университет им. В.Г. Шухова»

Защита состоится 26.11.2019 года в 13.00 часов на заседании совета ФЭФМ 01.04.04.001 по адресу: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер. д 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (государственного университета) <http://www.mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-tehnicheskie-nauki.php>

Работа представлена «7» октября 2019 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московского физико-технического института (государственного университета)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с п.3.1 ст.4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике»

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

В последние годы были синтезированы различные наноструктуры на основе углеродных материалов. Данные материалы характеризуются высокой анизотропией физических свойств за счет того, что линейный размер как минимум по одному из трех направлений составляет более нанометра. Можно выделить в качестве основных достоинств данных материалов особые механические свойства, стабильность эмиссионного тока катодов, изготовленных из этих веществ, невосприимчивость к химическим воздействиям. Особенно стоит отметить уникальные оптические и электронные свойства композитных наноматериалов вызывает не только теоретический научный интерес, но и позволяет создавать эмиссионные устройства с недостижимыми ранее параметрами термо- и автоэмиссии. К ним относятся экстремально высокие значения предельного эмиссионного тока, а также сверхнизкие значения напряжений, при которых можно наблюдать начало автоэмиссии катодов изготовленных из подобных наноструктурированных материалов.

Автоэмиссионные свойства катода из графита определяются в основном параметрами микровыступов на его эмитирующей поверхности. Поэтому при изучении эмиссионных свойств автокатодов различных типов сопоставляются автоэмиссионные свойства и структура поверхности. Под шероховатостью понимается величина, обратная среднему радиусу закругления микровыступа, формирующего поверхность автокатада. Шероховатость у высокопрочных графитов, в частности, можно изменять за счет различных видов температурной и механической обработки поверхности катода. Кроме этого, эффективным методом улучшения эмиссионных свойств является тренировка (формовка) автокатада. Известно, что после формовки микроструктура рабочей поверхности, а, следовательно, и стабильность эмиссионного тока релаксирует к некоторому оптимальному значению, которое определяется микроструктурой исходного графита, рабочей площадью, требуемым токоотбором и расстоянием анод-катод.

В нашей лаборатории были спроектированы и изготовлены образцы катодных узлов и электронных пушек, а также источников освещения в различном диапазоне длин волн, а также ультрафиолетовые лампы для обеззараживания воды и воздуха. К другим актуальным направлениям применения эмиссионных катодов из наноструктурированного углерода являются СВЧ приборы, а также источники рентгеновского излучения. Основными параметрами необходимыми для создания данных приборов и устройств являются: эквипотенциальность эмитирующей поверхности,

которая достигается за счет особой формовки поверхности катодов, значительной более низкой работы выхода по сравнению с металлическими автокатадами, простота изготовления вакуумных приборов на основе углеродных катодов, высокое время жизни данных устройств по сравнению с существующими аналогами.

Важным преимуществом данных катодов является возможность изготовления эмиссионных катодов с различной площадью эмитирующей поверхности, от нескольких квадратных миллиметров до десятков квадратных сантиметров, что может быть достигнуто за счет использования многоэмиттерных систем.

На данный момент существующие автокатады из углеродных материалов имеют множество серьезных недостатков. К нерешенным задачам относятся: отсутствие технологии формовки поверхности катодов, значительное различие в форм-факторе эмиссионных центров, нестабильность эмиссионного тока и быстрая деградация катода в условия технического вакуума.

Быстрая деградация катодов из углеродных материалов связана, во-первых, с разрушением эмиссионных центров за счет нестабильности термического режима эмиссии, во-вторых, из-за изменения формы эмиссионного центра вследствие его разрушения ионами остаточных газов в вакууме. Из-за последней причины так же происходит общее уменьшение количества эмиссионных центров. В случае высокослоистых материалов за счет пондеромоторных сил происходит процесс оголения новых эмиссионных центров, расположенных в межслоевом пространстве.

Среднее значение работы выхода на поверхности эмиссионного катода в большинстве случаев так же является непостоянной величиной, из-за процессов адсорбции и десорбции молекул, находящихся внутри вакуумной емкости, в котором находится катодно-анодный узел. Остаточные газы могут ионизироваться во время работы катода и бомбардировать его поверхность, приводя ее к деградации и даже полному разрушению.

Сложнейшей задачей является исследование влияния различных режимов эмиссии на долговечность и стабильность работы углеродных эмиссионных катодов, а также, достижение повторяемости рабочих параметров при многократном включении и выключении эмиссионного устройства.

На момент написания данной работы не было разработано не одной теоретической модели, описывающей влияния всех физических процессов на изменения эмиссионного тока во время работы катодов из слоистого

наноструктурированного углеродного материала, что привело к возникновению большого количества экспериментальных задач, решение которых позволило добиться изготовления прототипа лампы естественного освещения на основе исследуемого углеродного нанокompозита.

Цель диссертационной работы - экспериментальное исследование свойств и рабочих параметров катодов на основе композитного материала из смеси пирографита и тройного карбоната  $(Ba,Sr,Ca)CO_3$  в режиме термо-автоэлектронной эмиссии.

**Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:**

1. Создание прессовальной установки и отработка схемы прессования углеродного катода со слоистой структурой из смеси порошков пирографита и тройного карбоната щелочноземельных металлов  $(Ba,Sr,Ca)CO_3$ .
2. Определение необходимой структуры из смеси порошков пирографита и тройного карбоната щелочноземельных металлов  $(Ba,Sr,Ca)CO_3$ .
3. Подбор необходимого для создания слоистой структуры давления прессования.
4. Разработка методики обработки эмиттирующей поверхности автокатада.
5. Сборка вакуумной установки, испытательного стенда и испытание полученных образцов автокатодов.

**Научная новизна работы:**

1. Определена оптимальная структура автокатада из смеси порошков пирографита и тройного карбоната щелочных металлов.
2. Разработана методика обработки эмиссионной поверхности автокатада.
3. Разработана вакуумная установка и стенд для испытаний полученных образцов в авто – и термо электронном режиме.
4. Получены новые результаты плотности тока эмиссии с таких структур (более  $0,5 \text{ A/cm}^2$ ).

**Практическая значимость результатов**

Практическая ценность результатов диссертации заключается в установлении способа изготовления катода со слоистой структурой из пирографита, интеркалированного тройным карбонатом щелочноземельных металлов.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Определена оптимальная структура автокатаода из смеси порошков пирографита и тройного карбоната щелочных металлов.
2. Разработана методика обработки эмиссионной поверхности автокатаода.
3. Разработана вакуумная установка и стенд для испытаний полученных образцов в авто – и термо электронном режиме.
4. Получены новые результаты плотности тока эмиссии с таких структур (более  $0,5 \text{ A/cm}^2$ ).

## **Достоверность положений и выводов диссертации**

Обеспечивается применением апробированных методик измерения характеристик, а также разработкой новых технологий изготовления автоэмиссионных материалов.

## **Апробация результатов диссертации:**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. 22-я Всероссийская научно-техническая конференция «Вакуумная Техника и Технологии», Москва, 2015 г.
2. XXV Международная конференция «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 2015 г.
3. 58-я научная конференция МФТИ с международным участием, Долгопрудный, 2015 г.
4. 10-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», Троицк, 2016 г.
5. 59-я научная конференция МФТИ с международным участием, Долгопрудный, 2016 г.
6. 25 всероссийская конференция по ускорителям заряженных частиц, Санкт-Петербург, 2016 г.
7. 60-я Научная конференция МФТИ, 2017 г.
8. XXVII Международная конференция "Радиационная физика твёрдого тела", Севастополь, 2017 г.
9. I Международная научно-практическая конференция "Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение, Тамбов, 2017 г.
10. VIII Всероссийская научно-техническая конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ», Санкт-Петербург, 2017 г.

**Публикации:** по материалам диссертации опубликовано в 5-ти печатных работах в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата.

### **Личный вклад автора**

Все полученные результаты диссертации и их обработка были проведены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор участвовал в разработке методов решения поставленных задач и в обсуждении полученных результатов.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация изложена на 101 страницах, состоит из введения, четырех глав основного текста, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 107 стр. и содержит 66 рисунков, и источников литературы из 85 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** отражается актуальность и степень проработанности диссертации, формулируются цели, опеределается научная новизна, практическая и теоретическая значимости и положения, вносимые на защиту. Проводится апробация работы и список публикаций автора теме диссертации.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, посвященный теории автоэлектронной и термо эмиссии. Рассмотрены физические принципы термоэлектронной эмиссии, теории Фаулера-Нордгейма, Мерфи-Вуда.

**Во второй главе** приведены свойства и методы получения интеркалированного пирографита.

Физическое различие свойств слоевых кристаллов обусловлено огромной разницей в энергии связи атомов углерода, находящихся внутри слоя и атомов, находящихся в различных слоях. Это позволяет внедрять между слоями пирографита примеси, отличающиеся от углерода по характеристикам. Данный процесс носит название интеркаляции и может быть осуществлен во многих соединениях, имеющих слои. В ходе заполнения пространства между плоскостями атомами или молекулами межслоевое расстояние увеличивается в несколько раз относительно исходной неорганической матрицы, происходит

формирование новой периодической структуры в направлении тригональной оси - ступень (номер ступени  $n$  обозначает количество монослоев между ближайшими моноатомными или мономолекулярными слоями интеркалята (рисунок 1). Получившаяся сверхрешетка определяется периодом идентичности, изменяющимся в пределах 0,8-3 нм. Изменение периода идентичности интеркалированных соединений позволяет определять их состав и физико-химические свойства, что дает возможность формировать материалы с заданными характеристиками. Соединения графита подразделяются на моно-интеркалированные, имеющие в межплоскостном пространстве матрицы один тип интеркалята, гетеро-интеркалированные (два разных интеркалята в разных межплоскостных пространствах) и ко-интеркалированных (два интеркалята в одном межслоевом пространстве.)



Рис.1. Строение интеркалированных графитов

Существуют возможности для интеркалирования графита значительным числом ( $\gg 100$ ) различных примесей. Лучше всего изучены соединения щелочных металлов цезия, калия, лития, рубидия, использующиеся в роли донорных интеркалятов, также возможны щелочные редкоземельные металлы, лантаноиды и сплавы этих металлов между собой и с другими металлами. Также создавались в большом количестве и акцепторные интеркаляты, в основном интеркаляты на основе кислот, галогена  $\text{Br}_2$  или смеси галогенов, хлоридов, бромидов, фторидов, оксигалогенидов металлов, кислотных остатков ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ) и сильных брэнстед-кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Значительная доля таких интеркалятов в условиях открытого воздуха проявляет нестабильность, поскольку акцепторные интеркаляты подвержены быстрой десорбции, а донорные, в свою очередь, окисляются. По этой причине при хранении интеркалированных образцов используется инкапсулирование от внешней среды, несмотря на относительную стабильность на открытом воздухе некоторых из них (графит- $\text{FeCl}_3$ , графит- $\text{SbCl}_5$ )

Для создания образцов интеркалированного графита также применяются различные типы интеркалянтов, продиктованные областями их практического применения. Со структурной точки зрения наилучшие образцы получаются из монокристаллических графитовых хлопьев, подобных тем, что сопутствуют известняковым залежам (напр. в шахтах Тикондерога в штате



Нью-Йорк, США). Однако, характерные размеры таких монокристаллических хлопьев — порядка 1 мм, а характерная толщина не превышает сотых долей миллиметров, что затрудняет измерение его физических свойств. В областях, где это является проблемой, применяются более крупные образцы из высокоориентированного пирографита (high-oriented pyrolytic graphite, HOPG). Это синтетический графит, формирующийся при химическом крекинге углеводородов при высокой температуре и последующей термообработке, часто совмещаемой с приложением давления. Получающийся таким образом материал сильно ориентирован вдоль оси с (угловые отклонения менее  $1^\circ$ ), но в своих слоевых плоскостях состоит из наборов случайно ориентированных кристаллитов средним диаметром порядка 1 мкм. Для большого количества физических измерений легко изменяемый размер образца важнее, чем более высокая упорядоченность, достигающаяся в монокристаллических хлопьях графита. Фактически, высокоориентированный пирографит в последний период активных исследований стал наиболее распространённым материалом-интеркалянтом.

Традиционными методами получения интеркалированного графита являются химическое введение парообразного интеркалянта в интеркалянт, например, в двусекционной реакторной колбе, при низких давлениях, и паровое изотермическое транспортирование интеркалянта в интеркалянт при повышенном давлении паров ( $\sim 3$  атм. при комнатной температуре), транспортирование интеркалянта из растворов или расплавов. В ряде случаев для достижения конечной цели эти методы требуют дополнительной последующей обработки, такой, например, как отжиг образцов, интеркалированных  $\text{FeCl}_3$  в атмосфере газообразного водорода при  $-375^\circ\text{C}$  с целью изменения степени окисления интеркалянта и получения образца графита, интеркалированного  $\text{FeCl}_2$ .

Другим весьма простым методом получения образцов интеркалированного графита является контролируемое прессование смеси мелкодисперсных интеркалянта и интеркалянта. Не требуя больших затрат на оборудование или проведения каких-либо сложных химических реакций, метод прессования оказывается перспективным для дальнейшего исследования и возможного практического применения в технике.

**Третья глава** посвящена технологии изготовлению и исследованию катодов из интеркалированного пирографита.

После прессования порошкового катода обычным способом, производилась формовка поверхности катода коронным разрядом. Непременным условием возникновения коронного разряда является резкая неоднородность электрического поля. Около одного электрода поле должно

быть значительно сильнее, чем в остальной части промежутка. В нашем случае это условие, конечно, выполняется, и коронирующим электродом является катод; такую корону называют отрицательной.

Мы использовали травление в атмосфере воздуха. Основной особенностью воздействия коронного разряда на композитный катод основана на том, что процесс окисления пирографита С, в следствии ионной бомбардировки оною ионами кислорода  $O_2$  приводит к травлению материала на поверхности катода.

Эквипотенциальность получаемой поверхности реализуется за счет того, что все выступы на его поверхности имеющие большую, чем в среднем, напряженность поля, стравливаются, за счет более интенсивного процесса окисления коронным разрядом, вплоть до тех пор пока форм-фактор в каждой точке поверхности катода придет к некому среднему значению. Затем остальные, более мелкие неровности поверхности катода начинают быть подвержены процессу травления коронным разрядом. В итоге данный процесс дает нам слабо различающиеся по напряженности поля участки поверхности катода, что позволяет достичь гораздо более стабильных эмиссионных характеристик во время работы катода в вакууме. Данный результат достигается за счет того, что площадь поверхности катода, с которой происходит эмиссия значительно возрастает по сравнению с нетравленным катодом. Так же на стабильность тока влияет фактор отсутствия быстрой деградации основных эмитирующих выступов нетравленого катода остаточными газами в вакууме.

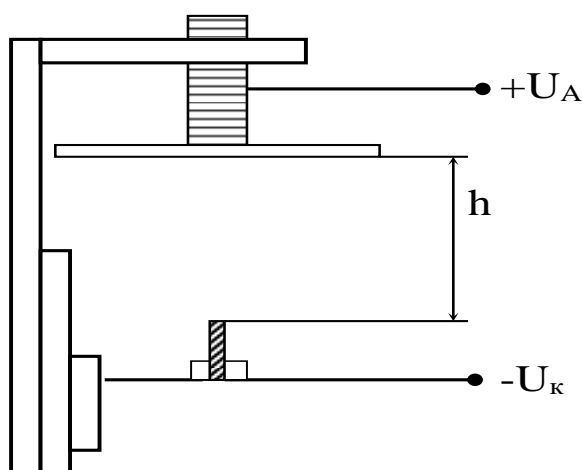


Рис.2. Схема установки для проведения травления композитного катода коронным разрядом в воздухе.

Эксперименты по влиянию травления поверхности на эмиссию катода стали возможны благодаря специально созданной установке с помощью которой была получена возможность произвести травление коронным разрядом образцов нашего эмиссионного катода, устройство которой представлено на рисунке 2.

В процессе работы был проведен анализ зависимости эмиссионных характеристик катода от метода прессования.

Было исследовано несколько катодов с одинаковым размером частиц и давлением прессования, но с разными способами обработки эмиссионной поверхности, в том числе:

- 1) Без обработки
- 2) Скол лезвием
- 3) Ионное травление
- 4) Скол лезвием с последующим ионным травлением

Необработанные образцы имели гладкую поверхность, что негативно влияет на эмиссионную способность катода и на величину тока автоэлектронной эмиссии. Это подтвердилось в результате эксперимента. Основной вклад в эмиссионный ток в указанном случае вносили грани катода.

Обработка в тлеющем разряде приводит к образованию шероховатой поверхности со скругленными гранями

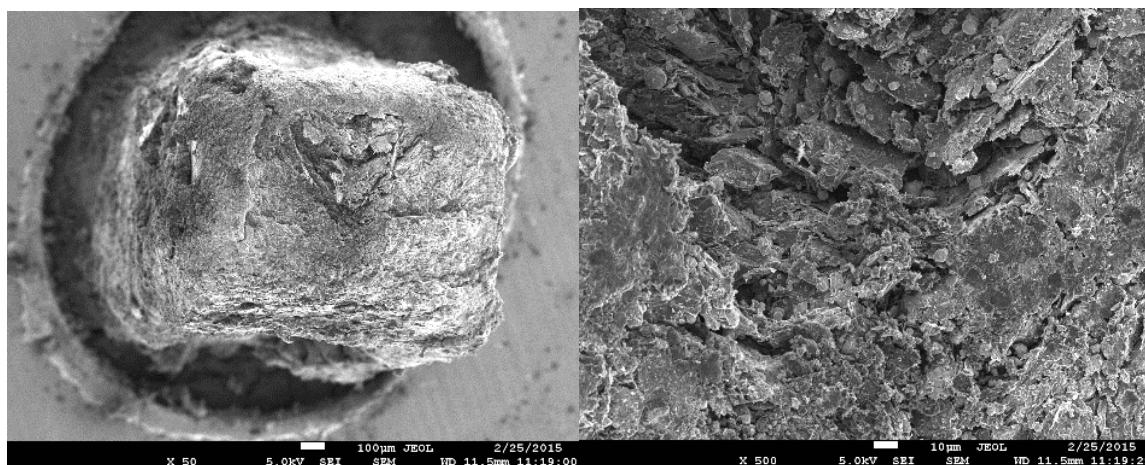


Рис.3. РЭМ изображение катода после обработки.

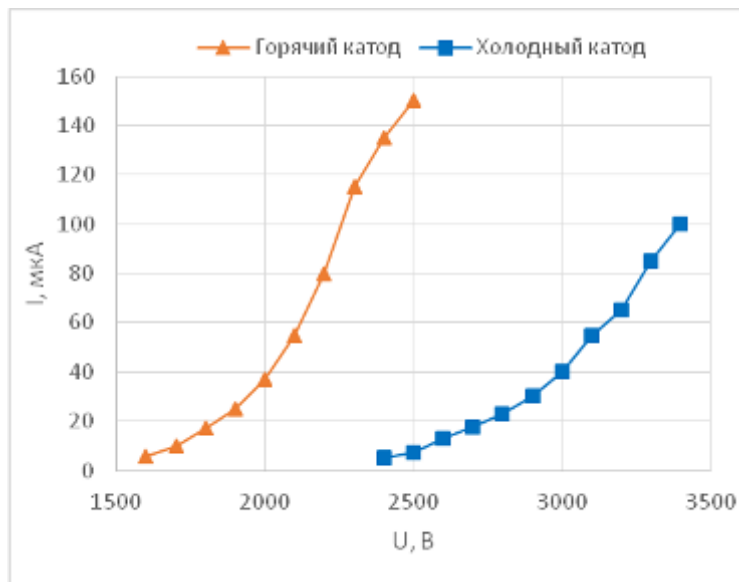


Рис.4. Вольт-амперная характеристика катода №4

Травление происходит по всей поверхности катода за счет образования неровностей, после скола лезвием. Автоэмиссия наблюдается при напряжении 2,4 кВ, после нагревания эмиссия происходит при 1,6 кВ и достигается максимальный ток при 2,5 кВ (рисунок 4).

Анализ микрофотографий поверхности, исследуемых выше катодов, привел к выводу, что давление 25 кг/мм<sup>2</sup>, при изготовлении катодов, избыточно. Происходит разрушение слоев интеркалянта (пирографита), что негативно сказывается на эмиссионных свойствах катодов.

Эксперименты по получению максимального тока в термо-и автоэмиссионном режиме проводились в вакуумной камере.

Методика измерения ВАХ катодов была следующей: анодно-катодный узел и нагревательный элемент помещались в вакуумную камеру, затем производилась откачка камеры до давления остаточных газов порядка 10<sup>-6</sup> Торр и измерялись вольт-амперные характеристики катода при комнатной температуре, после этого включался нагреватель и, при достижении катодом стабильной температуры в 800 °С, производилось повторное измерение вольт-амперных характеристик. Расстояние анод-катод варьировалось в зависимости от измерения от 0,5 до 2мм.

В режиме термо-автоэмиссии удалось получить ток 5 мА при напряжении 8,5 кВ (рисунок 5). При этом после 6,5 кВ наблюдалось падение скорости роста тока, которое вероятнее всего связано с нарушением теплового равновесия как в самом катоде, так и в аноде, который испытывает температурные деформации.

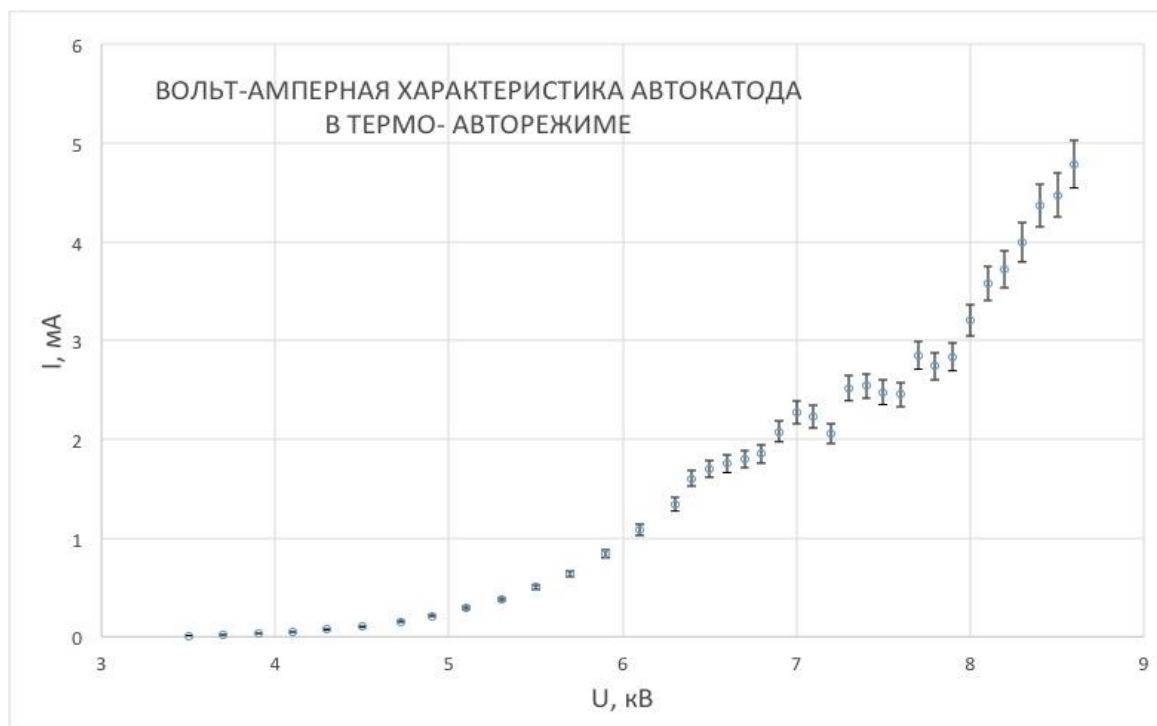


Рис.5. ВАХ образца №4, изготовленного из порошка №17 при давлении 7 кг/мм<sup>2</sup> в режиме максимального токоотбора.

Также были исследованы причины нестабильности эмиссионного тока.

Основные причины нестабильности тока автоэлектронных катодов, следующие:

- Разрушение поверхности под действием ионной бомбардировки ионами остаточных газов, что может приводить к изменению микрогеометрии поверхности катода: размеров центров и межцентровых расстояний, а также к разрушению центров и изменению межэлектродного расстояния.
- Адсорбция и десорбция атомов остаточных газов, которая может вызывать изменение локальной работы выхода катода.
- Разрушение или изменение геометрии эмиссионных центров под действием пондеромоторных нагрузок.
- Разрушение эмиссионных центров из-за нарушения теплового режима катода при больших плотностях отбираемого тока.

•Механическая непрочность катода, приводящая к взаимному смещению элементов катода за счет электростатического отталкивания, и, как следствие, к изменению конфигурации электрического поля.

Методика исследования неустойчивости тока катодов была следующей: анодно-катодный узел и нагревательный элемент помещались в вакуумную камеру, затем производилась откачка камеры до давления остаточных газов порядка  $10^{-6}$  Торр, далее включался нагреватель и при достижении катодом стабильной температуры в  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , на него подавалось заданное напряжение, которое не изменялось в течении всего эксперимента. При этом каждые 5 минут производилось измерение тока.

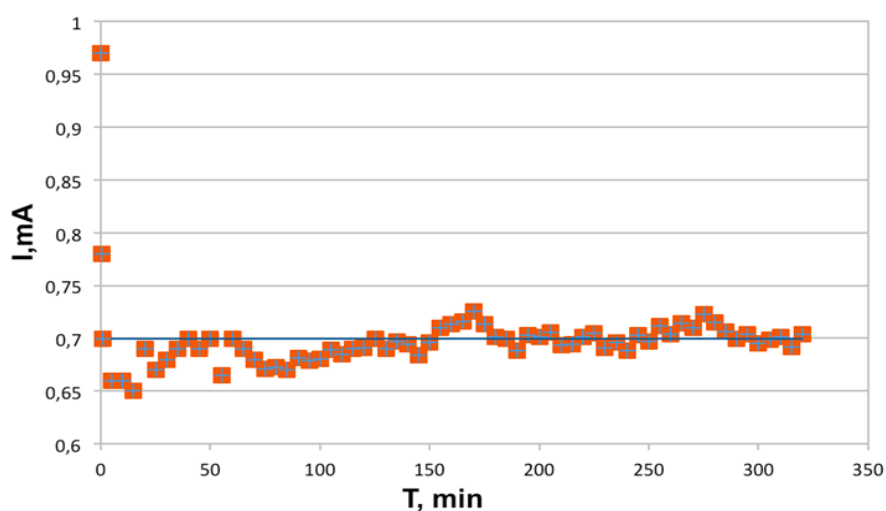


Рис.6. Зависимость тока от времени в режиме стабилизации напряжения

Как видно из рис.6 даже в режиме стабилизации напряжения, мы видим стабилизацию тока в пределах  $0,65\div 0,75\text{ мА}$  на временном промежутке в 300 мин. Максимальное отклонение от аппроксимирующей кривой.

$I = 1.2035 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,699$  составляет менее 5%.

Деградация катода на участке первых минут связана с термоперестройкой и активацией вещества катода при достижении температуры  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Наибольший вклад в неустойчивость вносят причины, связанные с давлением остаточных газов, давление которых в вакуумной камере достигает  $7-8 \cdot 10^{-7}$  торр., а именно:

- 1) Ионная бомбардировка ионами остаточных газов.
- 2) Адсорбция и десорбция атомов остаточных газов, которая может вызывать изменение локальной работы выхода катода.

**В четвертой главе** приведена разработанная технология изготовления порошковых катодных

сплавов на основе использования щелочноземельных и редкоземельных металлов для мощных электровакуумных приборов с применением высокоинтенсивных методов формования

#### **4.1 Оборудование и процессы производства**

Технология изготовления образцов порошковых катодных сплавов состоит из следующих этапов:

- 1) гидрирование церия;
- 2) шихтование смеси порошков иридия и гидрида церия;
- 3) синтез интерметаллидов в системах Ce-Ir и Ce-Ir-W;
- 4) компактирование и спекание порошков, содержащих синтезированные интерметаллиды.

Ниже описаны материалы, оборудование, технологические этапы и типовые режимы, используемые в технологии изготовления образцов порошковых катодных сплавов.

Используемые материалы

Основные материалы:

- исходный порошок иридия марки МНПИ-04 (ТУ-27.41-001-50303674-2011), производимый Научно-производственным объединением «МЕТАЛЛЫ УРАЛА», г. Екатеринбург, характеризуется содержанием иридия 99,997 масс.%. Порошок является наноразмерным с удельной площадью поверхности порядка 5 м<sup>2</sup>/г;
- исходный церий в виде слитка с чистотой около - 99,75 масс.%, используемый для получения гидрида церия (CeH<sub>2</sub>);
- исходный порошок вольфрама с маркировкой “фракция Б”, производимый ОАО “Победит”.

Вспомогательные материалы:

- гексан ОСЧ, чистотой не менее 99,8 % ТУ СОМР 2-046-06;
- масло вакуумное ВМ-6;
- бензин марки «Галоша»;
- спирт этиловый технический ГОСТ 18300-87;

- спирт изопропиловый «хч» ТУ 2632-015-1129 1058-95.

## Оборудование, оснастка, инструмент

### Основное оборудование:

- пресс для одноосного магнитно-импульсного прессования порошков с блоком дегазации: давления - до 2 ГПа, усилие - до 100 т, температура дегазации и прессования - до плюс 500°C, вакуум в камере прессования - до  $10^{-2}$  торр;
- газо-вакуумная система для работ с образцами в среде защитного газа;
- дилатометр для измерения усадки и спекания в высоком вакууме, температура до плюс 1650°C;
- генератор водорода электрохимический;
- печь водородная трубчатая (40 мм) с автоматическим управлением, температура до плюс 1200°C;
- ультразвуковой диспергатор УЗД 1-0,4/22;
- ультразвуковая ванна УЗВ - 1/100-ТН, ТУ 35444-003-26285789-2002;
- центрифуга высокоскоростная лабораторная;
- мельница смеситель типа УБ 787 «Пьяная бочка».



А

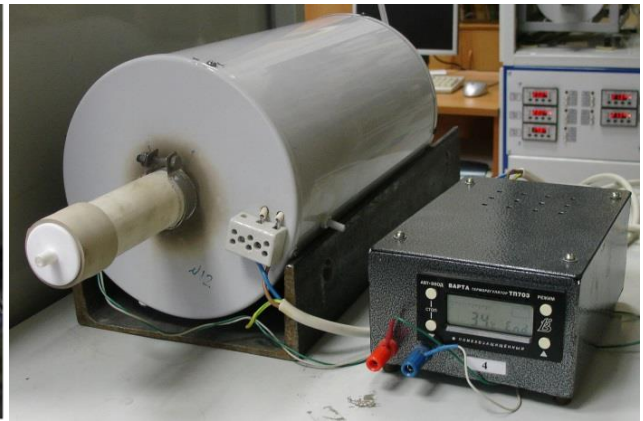


Б





В



Г



Д



Е

Рис.7. Внешний вид образцов основного оборудования: а) пресс МИП, б) газовакуумная система; в) блок дегазации; г) водородная печь; д) дилатометр; е) генератор водорода

Вспомогательное оборудование:

- шкафы вытяжные;
- сушильный шкаф;
- весы лабораторные ВЛТ - 1500-П, 2 кл. точности ГОСТ 24104-2001;
- воронка с диаметром отверстия 2,5 мм УБ 4407600;
- сито с размером ячейки 40 мкм;
- мелющие шары из тетрагонального  $ZrO_2$ ;
- ступка яшмовая;
- химическая посуда.

**Входной контроль материалов**

Входной контроль порошков основных материалов осуществляется в следующем порядке: рентгеноструктурный анализ для определения фазового состава, растровая и просвечивающая электронная микроскопия для определения размера и морфологии частиц, элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, определение удельной площади поверхности порошков.

### Технологическая схема процесса изготовления МСК

Технологическая схема процесса изготовления МСК представлена на рисунке 8.



Рис.8. Технологическая схема процесса изготовления МСК

### Информация о процессе

А) Получение порошка гидрида церия  $\text{CeH}_2$  из слитка Ce производят отжигом Ce в сухом водороде (точка росы -  $60^\circ\text{C}$ ) по трехступенчатой схеме нагрева:

- нагрев до плюс  $200^\circ\text{C}$  в течение 30-40 мин.;
- выдержка при плюс  $200^\circ\text{C}$  в течение 15 мин.;
- нагрев до плюс  $400^\circ\text{C}$  в течение 30-40 мин.;
- выдержка при плюс  $400^\circ\text{C}$  в течение 15 мин.;
- нагрев до плюс  $800^\circ\text{C}$  в течение 30-40 мин.;

- выдержка при плюс 800°C в течение 15 мин.;
- охлаждение с печью;
- перенос гидрида в бокс с углекислым газом.

Б) Измельчение и просеивание порошка гидрида церия в атмосфере углекислого газа. Измельчение производится в яшмовой ступке, просеивание производится через сито 40 мкм. Неиспользованный порошок  $\text{CeH}_2$  хранится в бензине (гексане).

В) Сепарация исходных порошков Ir и W производится по одинаковой схеме в среде чистого гексана (изопропилового спирта) с помощью высокоскоростной центрифуги с целью удаления крупных частиц более 1 мкм. Выполняется в соответствии с нижеприведенными пунктами:

- приготовление суспензии из порошка Ir или W в растворителе с весовым содержанием порядка 1-2 %;
- ультразвуковая обработка суспензии с целью разрушения агломератов;
- обработка суспензии на высокоскоростной центрифуге в режиме удаления частиц фракции крупнее 1 мкм;
- слив супернатанта и удаление дисперсионной среды в сушильном шкафу.

Г) Смешивание порошков Ir и  $\text{CeH}_2$  в мольной пропорции 5:1 в среде углекислого газа в яшмовой ступке.

Д) Отжиг порошковой смеси Ir и  $\text{CeH}_2$  в высоком вакууме (плюс 900°C) для дегидрирования Ce и синтеза интерметаллидов в системе Ce-Ir. Режим отжига контролируется по удалению водорода и по формированию фаз интерметаллидов  $\text{CeIr}_5$  и  $\text{CeIr}_2$ .

Е) Смешивание синтезированного порошка с порошком металлического W (опционально). Смешивание сухое, производится в вибрмельнице.

Ж) Укладка полученной порошковой смеси в матрицу для прессования. Порошковая смесь взвешивается и засыпается в матрицу на вибростенде.

З) Дегазация порошковой смеси в матрице вакуумной откачкой и прогревом. Вакуум - до  $10^{-2}$  торр, температура дегазации - в диапазоне от плюс 400 до плюс 500°C, время дегазации от 2 до 4 ч.

И) Прессование порошковой смеси в вакуумированной матрице производится при поддержании вакуума 10<sup>-2</sup> торр, давление прессования в диапазоне 0,8-1,5 ГПа.

К) Вакуумное спекание спрессованного порошкового образца до полной плотности производится по температурному маршруту, выбираемому с использованием дилатометра до температуры плюс 1600°C.

**Основные результаты диссертационной работы заключаются следующем:**

1. Для обработки эмиссионной поверхности катода была разработана специальная двухэтапная методика обработки: сначала было необходимо "открыть" слоистую структуру с помощью лезвия, которым производился "скол" автокатаода; затем с помощью коронного разряда производилось травление возникшей поверхности, причем и в атмосфере озона, и в атмосфере воздуха.
2. В ходе тестирования на разработанной прессовальной установке была выработана и обработана наиболее оптимальная схема прессования углеродного катода, полученного путем взаимодействия порошкообразного карбоната (Ba,Sr,Ca) CO<sub>3</sub> с пирографитом.
3. Обнаружено, что для получения нужной структуры катода из смеси тройного карбоната щелочноземельных металлов (Ba,Sr,Ca)CO<sub>3</sub> с пирографитом требуется измельчение дисковой мельницы на невысоких оборотах при скорости до 160 об/с. Не допускается большая скорость процесса, так как полученные в результате измельчения образцы имеют иную структуру, которая не схожа с интеркалированной. Помимо всего прочего, эти образцы невозможно применить как катоды в реальных условиях, так как они не обладают достаточным уровнем твердости.
4. При разных температурах (от стандартной комнатной вплоть до 900 С) исследовалась термоэмиссия образцов. Их свойства были выявлены при помощи собранной вакуумной установки, предназначенной для изучения авто- и термоэмиссионных свойств в условиях режима сильноточных испытаний.

5. Было выявлено, что в изучаемых образцах прочность достаточна, чтобы их можно было переместить их к месту изучения в катодных узлах, изготовленных специально для этого. Также было определено давление прессования, необходимое, чтобы образовать слоистую структуру, составляет 7-8 кг/мм<sup>2</sup>. Вместе с тем было выявлено существование ориентированной в направлении эмиссии слоистой структуры, что было показано методом исследований посредством растровой электронной микроскопии. Помимо всего прочего, у образцов наблюдалось изменение механической прочности в случае: при высоком давлении она увеличивалась, но провоцировала нарушение интеркалиционной структуры эмиссионной поверхности.

6. Испытания образцов автокатодов в режиме достижения максимального тока эмиссии позволили достичь значения плотности токоотбора с поверхности катода на уровне 0,5 А/см<sup>2</sup>. При этом параметры исследования были следующими: вакуум в камере составлял порядка  $6 \cdot 10^{-7}$  Торр, температура накала автокатаода составляла 850 °С, анодное напряжение было на отметке 8.5 кВ.

## **Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:**

- 1) Шешин Е.П., Федоров И.А., Лобанов С.В. / Исследование зависимости термо- и автоэмиссионных свойств катодов из интеркалированного пирографита от условий прессования и состава порошка // Вакуумная техника и технология - 2015.- Т. 25, № 2,- С. 143-144. (РИНЦ, входит в перечень журналов, рецензируемых ВАК)
- 2) Шешин Е.П., Лобанов С.В., Федоров И.А. / Разработка технологии изготовления композитных катодов методом прессования пирографита с тройным карбонатом // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология - 2016.- Т. 59, №8,-С. 81-84. (РИНЦ, SCOPUS, входит в перечень журналов, рецензируемых ВАК)
- 3) Шешин Е.П., Лобанов С.В., Федоров И.А., Григорьева И.Г., Антонов А.А. / Разработка автоэмиссионных катодов методом прессования пирографита с тройным карбонатом // Нано- и системная техника - 2017.- Т. 19, № 1,- С. 45-50. (РИНЦ, входит в перечень журналов, рецензируемых ВАК)
- 4) А4. Шешин Е.П., Лобанов С.В., Федоров И.А. / Термо- и автоэмиссионные свойства наноструктурированных катодов, изготовленных на основе интеркалированного пирографита // Труды МФТИ.- 2017.- Т. 9, №4,- С. 39-42. (РИНЦ, входит в перечень журналов, рецензируемых ВАК)
- 5) С.В. Лобанов, И.А. Федоров, Е.П. Шешин / Процессы активации карбонатного автокатада // Нано- и микросистемная техника. 2018. (принято в печать) (. (РИНЦ, входит в перечень журналов, рецензируемых ВАК)

## Прочие научно-технические публикации:

1. Федоров И.А., Лобанов С.В, Шешин Е.П., «ПОЛУЧЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА КАТОДА ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ПИРОГРАФИТА», XXVII Международная конференция "Радиационная физика твёрдого тела", г. Севастополь, 2017г.
2. Федоров И.А., Лобанов С.В, Шешин Е.П., ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОГРАФИТА ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, I Международная научно-практическая конференция "Графен и

- родственные структуры: синтез, производство и применение, г.Тамбов,2017г.
3. Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П., «Изготовление наноструктурированных катодов, на основе пирографита, интеркалированного тройным карбонатом щелочноземельных металлов.» VIII Всероссийская научно-техническая конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ», Санкт-Петербург,2017г.
  4. С.В. Лобанов, В.М. Лобанов, Н.Н. Чадаев, И.А. Федоров, Е.П. Шешин, «Карбонатный автокатод», 60-я Научная конференция МФТИ,2017г.
  5. Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П., "«Исследования зависимости термо- и автоэмиссионных свойств катодов из интеркалированного пирографита от условий прессования и состава порошка», 22-я Всероссийская научно-техническая конференция «Вакуумная Техника и Технологии, г.Москва 2015г.
  6. Федоров И.А., Лобанов С.В., Шешин Е.П., «ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО- И АВТОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ПИРОГРАФИТА», XXV Международная конференция «Радиационная физика твердого тела,2015г.
  7. И.А. Федоров, А.В. Кудряшов, Е.П. Шешин, «Получение композитного материала с пониженной работой выхода методом интеркалирования пирографита тройным карбонатом щелочноземельных металлов», 58-я научная конференция МФТИ с международным участием,2015г.
  8. И.А. Федоров, Е.П. Шешин, «ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ПОНИЖЕННОЙ РАБОТОЙ ВЫХОДА МЕТОДОМ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ПИРОГРАФИТА ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ», 10-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии,2016г.
  9. С.В. Лобанов, И.А. Федоров, Е.П. Шешин, «Термо- и автоэмиссионные свойства композиционных катодов, изготовленных на основе интеркалированного пирографита», 59-я научная конференция МФТИ с международным участием,2016г.
  - 10.С.В. Лобанов, И.А. Федоров, Е.П. Шешин, «The Development of Field Emission Cathodes for Particle Accelerators by Pressing Pyrolytic Graphite with a Triple Carbonate», 25 всероссийская конференция по ускорителям заряженных частиц,2016г.

Федоров Иван Андреевич

**Исследование термо – и автоэмиссионных свойств катодов из  
интеркалированного пирографита**

**Автореферат**

Подписано в печать \_\_\_\_\_ Формат 60 x 84 /16. Уел. печ. л. 0,8.

Тираж 100 экз. Заказ №.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

«Московский физико-технический институт (государственный университет)»

Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»

141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9