

05;11;12

## Внедрение щелочноземельного металла в структуру графита с целью снижения работы выхода

© А.С. Батулин, К.Н. Никольский, А.И. Князев, Р.Г. Чесов, Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
141700 Долгопрудный, Московская область, Россия  
e-mail: roman@lafaet.mipt.ru

(Поступило в Редакцию 25 марта 2003 г. В окончательной редакции 30 июля 2003 г.)

Рассмотрена методика снижения работы выхода автоэмиссионного катода из графита путем внедрения щелочноземельного металла в его структуру. Был разработан метод внедрения бария в структуру графита. Рассмотрена модель образования монослоя бария на поверхности катода. Результаты автоэмиссионных испытаний показали уменьшение рабочих напряжений допированного катода по сравнению с недопированным при одном и том же токе эмиссии.

### Введение

В настоящее время автоэмиссионные катоды из углеродных материалов получают широкое распространение [1] в связи с низкой стоимостью изготовления, высоким сроком службы. Основным недостатком углеродных волокон [2] и графита естественного по сравнению с нанотрубками [3] и алмазоподобными пленками [4] является относительно большая работа выхода электронов, что приводит к высоким рабочим напряжениям катода. В основном методы снижения рабочих напряжений можно разделить на две большие группы: технологические методы и физические или физико-химические. К технологическим методам можно отнести уменьшение расстояния анод-катод. К физическим методам можно отнести изменение структуры эмитирующей поверхности, например тренировка катода [5]. Физико-химическим методом улучшения автоэмиссионных свойств катода является нанесение активирующего материала на поверхность катода с целью снижения работы выхода электрона.

В производстве термокатодов [6] широко применяется технология покрытия керна активирующим слоем (в основном щелочной, щелочноземельный или редкоземельный металл). Образование на поверхности керна дипольного слоя, который снижает потенциальный барьер, приводит к уменьшению работы выхода. Наибольший эффект достигается, когда толщина активирующего слоя сравнима с монослоем.

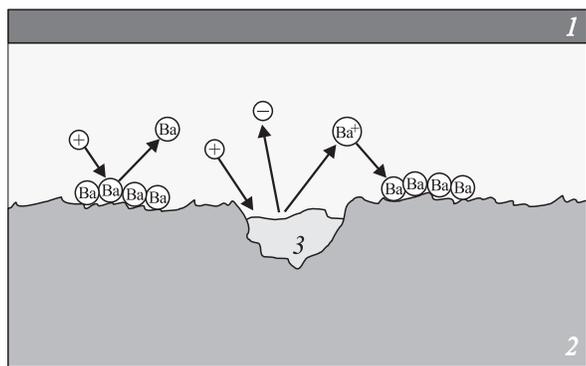
В основном для нанесения активатора на поверхность пользуются тремя методами. Получение активного слоя в парах осаждаемого металла. Такой способ позволяет получить на поверхности керна активный монослой металла. Однако под действием ионной бомбардировки при работе катода в технологическом вакууме ( $\sim 10^{-6}$  Торр) происходит разрушение активного слоя, что приводит к снижению эффективности катода и не позволяет изготавливать катоды с большим сроком службы. Второй способ получения монослоя активного металла на поверхности — направленный атомный пучок. В этом случае усложняется конструкция катодной системы, уве-

личиваются размеры конструкции, часть потребляемой мощности идет на получение атомного пучка, что увеличивает энергопотребление системы в целом. Третий способ — это диффузия активатора на поверхность из объема разогретого термокатада. Такой механизм позволяет получать активный слой на поверхности и обеспечивает его возобновление во время работы катода. Однако он не совсем применим для автокатодов из-за малой рабочей температуры катода.

В данной работе исследованы некоторые методики нанесения слоя активного вещества на поверхность автокатада и обеспечение возобновления слоя активатора во время работы.

### Методика внедрения

В настоящее время существует несколько способов внедрения щелочных и щелочноземельных металлов в структуру графита и получения межслоевых соединений углерода [7] например, нагревание графитового порошка с порошком внедряемого металла в запаянной ампуле [7]. Такой способ для нас пока неприемлем из-за сложностей, возникающих с подготовкой образцов для последующих автоэмиссионных испытаний. Остается не ясным, как из полученного порошка изготовить автокатод известными методами [8], не подвергая физико-химическому воздействию графитовые частицы с внедренным активатором. Поэтому для приготовления образцов использовался метод пропитки графитовой пластины солями внедряемого металла с последующим вакуумным отжигом до температуры, заведомо большей разложения используемой соли. Такой подход позволяет получать активатор, равномерно распределенный по всему объему образца. Дальнейшие исследования при помощи оже-спектроскопии и вторичной ионной масс-спектроскопии показали, что внедряемый металл находится в парах и в основном в окисленном состоянии. Однако на углеродной поверхности никаких следов активатора не было обнаружено. Автоэмиссионные испытания показали, что при относительно высоких напряжениях



**Рис. 1.** Схема процессов возобновления и удаления монослоя бария на поверхности катода: 1 — анод; 2 — графитовый катод; 3 — оксид бария, находящийся в порах.

происходит улучшение автоэмиссионных свойств автокатода. Это можно объяснить так: под действием ионной бомбардировки происходит удаление оксида металла из поры и его разложение. Затем атом металла попадает на поверхность катода, образуя монослой активного вещества, что приводит к снижению работы выхода электронов (рис. 1). Однако существует другой процесс, когда под действием ионной бомбардировки разрушается монослой активатора. Это приводит к ухудшению эмиссионных свойств катода.

## Приготовление образцов

Пластины графита МПГ-6 были пропитаны растворами двух различных солей:  $BaBr_2$  и  $Ba(ClO_4)_2$ . Затем они были подвергнуты импульсному отжигу в вакууме  $10^{-5}$  Торг до температуры  $1000 \dots 1100^\circ C$ . Следует отметить, что температура плавления соли  $BaBr_2$  составляет  $857^\circ C$ , т.е. достигнутые в опыте температуры выше температуры плавления. Для  $Ba(ClO_4)_2$  точные данные найдены не были, однако оценки показывают, что температура плавления этой соли должна быть более  $1300^\circ C$ , т.е. температуры, достигнутой в опыте, недостаточно для плавления этой соли.

Таким образом, мы ожидали для  $BaBr_2$  разложения в вакууме при отжиге, в результате чего более летучий Br (температура кипения  $59.2^\circ C$ ) должен был покинуть образец и графитовая матрица должна быть пропитана расплавленным Ba.

Дальнейшее поведение бария в графитовом образце определяется температурой образца и состоит из трех процессов. Первый процесс — это диффузия бария через поры на поверхность образца и дальнейшее его испарение. Следующий процесс — это диффузия бария в кристаллы графита. И третий процесс — образование оксида бария в порах образца. Наиболее предпочтительные второй и третий процессы, так как во время работы автокатода будут происходить разложение оксида бария

и, как следствие, образование монослоя на поверхности катода.

Изучение структуры образцов после вакуумного отжига показали наличие всех трех процессов. Концентрация бария на поверхности образца очень низка и увеличивается с увеличением глубины. Иногда концентрация бария намного выше в кристаллитах, чем в порах, что говорит о диффузии бария в структуру графита.

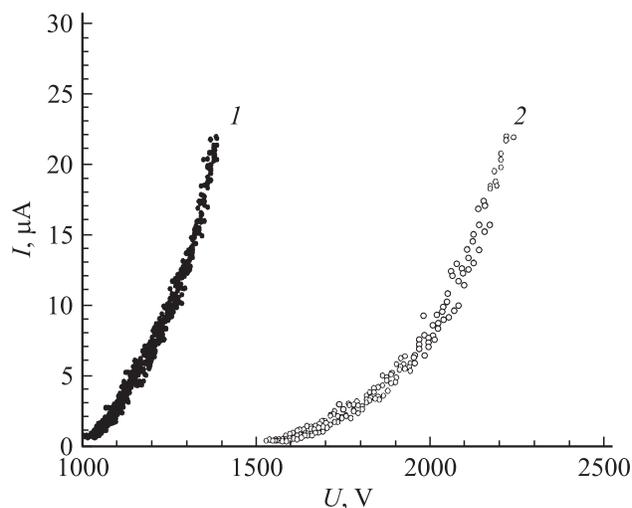
## Автоэмиссионные испытания

Автоэмиссионные испытания полученных образцов проводились в диодной конструкции. Остаточное давление в камере было  $\sim 10^{-6}$  Торг. В данной работе приводятся результаты автоэмиссионных испытаний только для образцов, допированных барием. Сначала были изучены характеристики чистого графита МПГ-6.

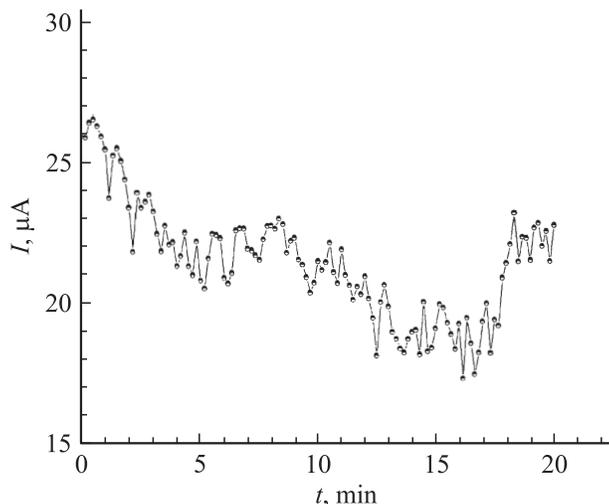
На рис. 2 показаны вольт-амперные характеристики одного из таких образцов и приведена серия вольт-амперных характеристик для „чистого“ катода в тех же условиях автоэмиссионных испытаний.

Хорошо заметен существенный сдвиг характеристики в область малых напряжений для образца с внедренным Ba, что может говорить об увеличении эффективности катода. Под эффективностью катода мы будем понимать напряжение между анодом и катодом, необходимое для получения заданного тока эмиссии.

Для различных технических применений важной характеристикой автокатода является долговременная стабильность эмиссионного тока. Для изучения стабильности эмиссионного тока изготовленного автокатода между анодом и катодом прикладывалось постоянное напряжение, которое составляло  $1400$  V. В режиме стабилизации напряжения в течение  $20$  min с интервалом  $10$  s измерялся ток катода. Зависимость тока эмиссии от времени (рис. 3) показывает, что за время испытания



**Рис. 2.** Серии вольт-амперных характеристик для автокатодов из МПГ-6 допированного барием (1) и „чистого“ (2) при одинаковых условиях испытаний.



**Рис. 3.** Зависимость эмиссионного тока от времени для автокатода с внедренным барьером при постоянном напряжении 1400 В.

не произошло значительного снижения тока. Тем не менее нестабильность эмиссионного тока составляла более 20%. Полученный результат говорит о том, что режим стабилизации напряжения не совсем подходит для катодов такого класса. Эти катоды могут быть использованы в приборах, имеющих схему токовой стабилизации.

## Заключение

Таким образом, было показано, что допирование щелочноземельным металлом (например, барием) может уменьшить значение работы выхода катода. На данном этапе удалось заметно снизить рабочие напряжения. Применение полученных результатов не ограничивается только графитом. Такое же поведение автоэмиссионных катодов может наблюдаться и для автокатодов, изготовленных из углеродных волокон. Поэтому применение методики допирования углеродных материалов является новым достижением в области улучшения эмиссионных свойств автокатодов из углеродных материалов.

## Список литературы

- [1] *Kwi Seor Choi, Sang Jin Lee et al.* // Technical Digest IVMC'99. Darmstadt (Germany), 1999. P. 32.
- [2] *Sheshin E.P.* // Ultramicroscopy. 1999. Vol. 79. P. 101–108.
- [3] *Bonard J.-M., Châtelain J.-P.A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 918.
- [4] *Sinitsyn N.I., Gulyaev Yu.V.* et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 111. P.145.
- [5] *Бондаренко Б.В., Шешин Е.П.* и др. // РиЭ. 1985. Т. XXX. № 11. С. 2234–2238.
- [6] *Масленников О.Ю.* Эффективные активируемые термокатоды. М.: МФТИ, 1999. 128 с.

- [7] *Setton R.* // Proc. IX Polish Graphite Conf. Zakopane (Poland), 1988. P. 531–546.
- [8] *Baturin A.S., Sheshin E.P.* et al. // Tech. Digest IVESC'2000. Orlando (USA), 2000. P. 51.