

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАНЕСЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИКЕЛЕВЫЙ КАТОД МЕТОДОМ КАТАФОРЕЗА И ЕГО ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Д.И. Селиверстов, М.В. Дыхнов, Д.В. Бычков, Н.Е. Кожевникова, А.В. Шуманов

АННОТАЦИЯ

В работе описывается технология нанесения эмиссионно-активного вещества тройного карбоната бария-стронция-кальция на рабочую поверхность никелевого эмиттера торцевого типа методом катафореза. В ходе проведения работы были получены семейства вольтамперных и недокальных характеристик. Рассчитана работа выхода с поверхности катода методом полного тока. Исследована топография поверхности и элементного состава покрытия катода до активирования и после.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫЙ КАТОД, ОКСИДНЫЙ КАТОД, ТЕРМОЭМИССИЯ, КАТАФОРЕЗ, РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА

STUDY OF APPLYING A COATING BASED ON TRIPLE BARIUM-STRONTIUM-CALCIUM CARBONATE ON A NICKEL CATHODE BY CATAPHORESIS AND EMISSION PROPERTIES

D.I. Seliverstov, M.V. Dykhnov, D.V. Bychkov, N.E. Kozhevnikova, A.V. Shumanov

ABSTRACT

This work describes the technology of applying the emission active substances triple carbonate barium-strontium-calcium to the working surface of nickel emitter end-type. The activation of the cathode and registration of current-voltage and short-range characteristics were carried out. The work function of the cathode surface was calculated using the method of full current. The surface topography of the cathode coating before and after activation were investigated.

KEYWORDS

THERMIONIC CATHODE, OXIDE CATHODE, TERMOEMISSION, CATAPHORESIS, ELECTRONIC WORK FUNCTION

ВВЕДЕНИЕ

Электровакуумные приборы СВЧ диапазона (ЭВП СВЧ) широко используются в различных сферах народного хозяйства таких как радиолокация, связь, телевидение, медицина, атомная энергетика и многие другие.

Из всех типов эффективных катодов наибольшее широкое применение в приборах СВЧ нашли оксидные катоды, которые сочетают в себе низкую работа выхода электрона, эффективность, долговечность, работу при относительно небольших температурах [1]. В производстве оксидных катодов в качестве эмиссионно-активного вещества используются тройные карбонаты бария-стронция-кальция различных марок, которые вводятся в состав эмиттеров различными технологическими методами.

В данной работе рассмотрены аспекты формирования на рабочей поверхности катодов с синтеровкой оксидного слоя методом катафореза, которые должны соответствовать следующим критериям:

- однородное по толщине, плотности, шероховатости;
- иметь хорошую адгезию с поверхностью катода;
- обеспечивать достаточно высокую тепло- и электропроводность на границе с рабочей поверхностью;
- не должно содержать примесей, негативно влияющих на эмиссионные свойства катода.

Основной задачей данной работы являлась отработка режимов технологического процесса, обеспечивающего получение покрытия с заданной толщиной и равномерностью распределения компонентов тройного карбоната бария-стронция-кальция. Были проведены измерения эмиссионных характеристик, рассчитаны значения эффективной работы выхода для данного катода и рассмотрена топография поверхности катода до и после активирования.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для покрытия была приготовлена суспензия на основе КТА-1-6, этилового спирта, ацетона и этиленгликоля. Выбор марки тройного карбоната КТА-1-6 был обусловлен тем, что средний размер частиц у данной марки является наименьшим, что должно хорошо отразиться на гладкости покрытия. Для обеспечения агрегативной и кинетической устойчивости суспензии необходимо тщательное измельчение КТА 1-6 и применение абсолютного (безводного) спирта. Суспензия перемешивалась 50 часов.

Отработка технологии нанесения карбонатного состава на катод осуществлялась на базе роботизированного технологического комплекса. В основе работы установки для нанесения карбонатного покрытия лежит процесс переноса электрически заряженных частиц суспензии и осаждения их на катод под влиянием приложенной разности потенциалов между катодом и вторым электродом, роль которого выполняет металлическая пластина, погруженная в емкость с суспензией [2]. Использование этого комплекса позволяет контролировать ВАХ технологической ячейки, что позволяет контролировать толщину получаемого покрытия и его качество. Нанесение качественного покрытия на катод в большей степени зависит от однородности суспензии. Для достижения однородности применялся метод ультразвукового перемешивания, который не позволяет частицам карбоната осесть на дно сосуда и, тем самым, обеспечивает однородность взвеси. В ультразвуковую ванну устанавливается съёмная панель, на которой расположена ёмкость с суспензией. Для пространственной передачи ультразвука от стенок ванны до сосуда в ультразвуковую ванну заливается дистиллированная вода. Ультразвуковое перемешивание включали непосредственно перед нанесением покрытия, во избежание нагрева суспензии и испарения ацетона и спирта.

Активирование и измерение эмиссионных характеристик катодно-подогревательного узла (КПУ) проводилось в вакуумной установке со стеклянным колпаком, в которой обеспечивается предварительное разряжение порядка 10^{-7} Торр. Яркостная температура поверхности катода определялась при помощи оптического пирометра. Накал катода осуществлялся переменным током, измерения эмиссионных свойств катода проводили в непрерывном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для лучшей адгезии покрытия с рабочей поверхностью катода, на рабочую поверхность была нанесена синтеровка, представляющая собой густую суспензию из мелкого (<10 мкм) никелевого порошка и биндера. Синтеровка наносилась методом намазки на рабочую поверхность катода. Далее катод запекли в среде сухого водорода. Полученный образец представлен на рисунке 1.



Рис. 1. Катод, синтерированный никелевым порошком



Рис. 2. Катод с нанесенным карбонатным покрытием

Для нанесения катафорезного покрытия на рабочую поверхность катода использовалась специальная оснастка, обеспечивающая равномерность толщины наносимого слоя, остальные поверхности катода были защищены оправкой. В ходе подбора технологических режимов был найден оптимальный режим, обеспечивающий толщину покрытия находится в диапазоне $20 \div 40$ мкм. Покрытие после нанесения просушивали в течении 3-х минут на воздухе при комнатной температуре. Карбонатное покрытие (рис. 2) не имеет трещин, наплывов, сколов, пор. Плотность покрытия составляет $2,002 \text{ г/см}^3$.

Для измерений эмиссионных характеристик был смонтирован диод, схема которого изображена на рисунке 3. Расстояние между катодом и анодной пластиной составляло 1 мм.

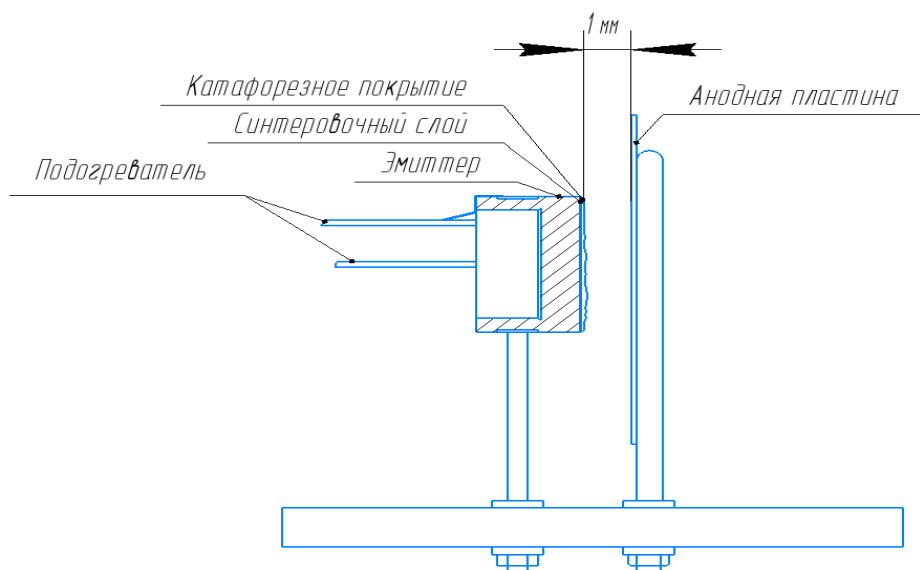


Рис. 3. Эскиз катодно-подогревательного узла

Было проведено обезгаживание катода с его последующей активацией при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и получены семейства вольтамперных характеристик (рис. 4) для температур: $800, 850, 920 \text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении накала, вероятно, происходил перегрев анодной пластины, приводящий к газовыделению из материала анода, что как следствие, привело к повышению давления остаточных газов. На основе полученных

данных были рассчитаны значения эффективной работы выхода электрона для каждой из температур методом полного тока. Полученные результаты представлены в таблице 1. Пересчёт яркостной температуры в истинную выполнялся по формуле [3]:

$$\frac{1}{T_{\text{ярк}}} = \frac{1}{T_{\text{и}}} - \frac{\lambda}{C_2} \ln \xi_{\lambda, T},$$

где $C_2 = 1,438 \text{ см} \cdot \text{град}$ – постоянная, $\xi_{\lambda, T} = 0,66$ (при $\lambda = 0,65 \text{ мкм}$) – коэффициент излучения яркостной температуры тела [2].

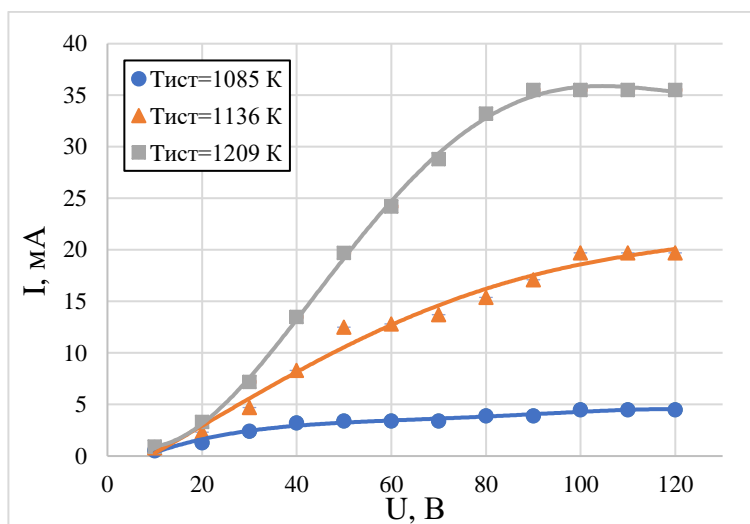


Рис. 4. Вольтамперные характеристики катода при различных температурных режимах

$T_{\text{ист}}, \text{ К}$	$\varphi, \text{ эВ}$
1085	2.04
1136	2.00
1209	2.08

Таблица 1. Рассчитанная работа выхода катода

На рисунке 5 приведена некоальная характеристика катода, точка перегиба некоальной характеристики соответствует току накала катода 1.05 А (950°C) при разности потенциалов катод-анод 100 В. Данная температура соответствует верхней границе рабочих температур оксидного катода (650-950°C) [4].

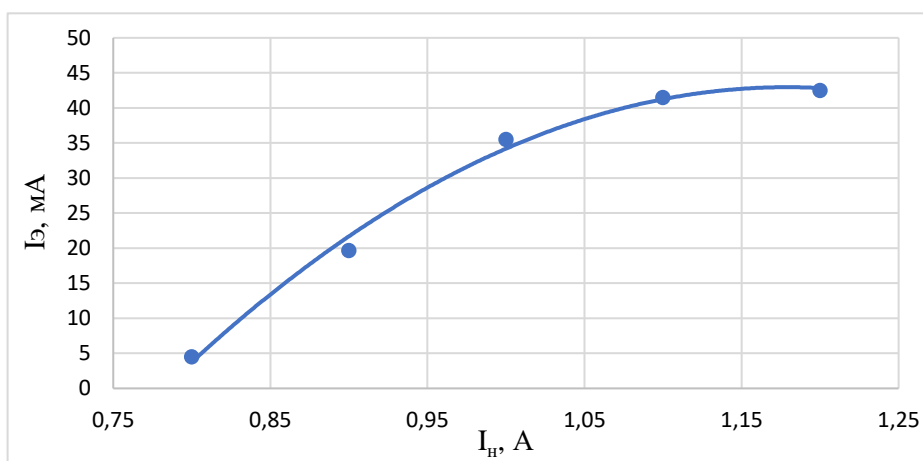


Рис. 5. Зависимость тока термоэмиссии катода от тока накала

Топография и элементный состав покрытия испытуемого образца была исследована до и после активирования при помощи растрового электронного микроскопа EVO 40 фирмы ZEISS, оснащенном sdd кремниевым дрейфовым детектором x flash 1106.

Полученные микрофотографии поверхности представлены на рисунке 6, а элементные составы покрытия на рисунках 7-8.

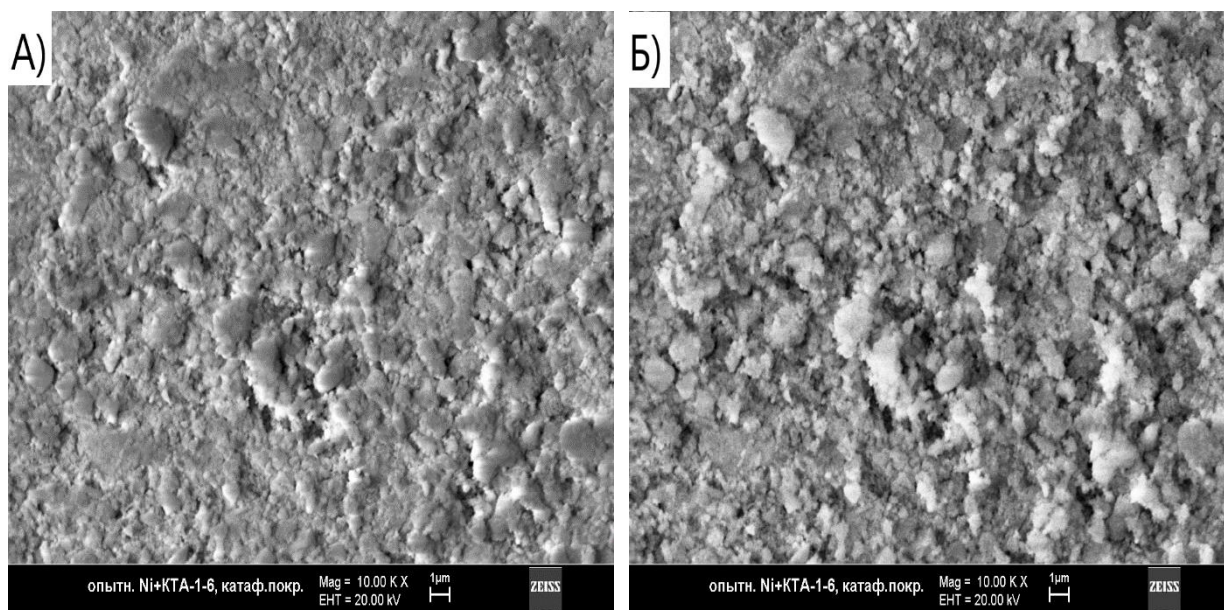


Рис. 6. Поверхность покрытия (а) до активирования и (б) после активирования катода

Как видно из рисунка 6 (а) покрытие получилось достаточно плотным, однако после активирования на рисунке 6 (б) видно, что появилась некоторая неоднородность и рыхлость. Предположительно, при активировании катода часть карбоната не до конца разложилась до оксидов. Трещин и сколов не обнаружено, что говорит о хорошей адгезии покрытия с эмитирующей поверхностью катода и устойчивости к работе в разном диапазоне температур.

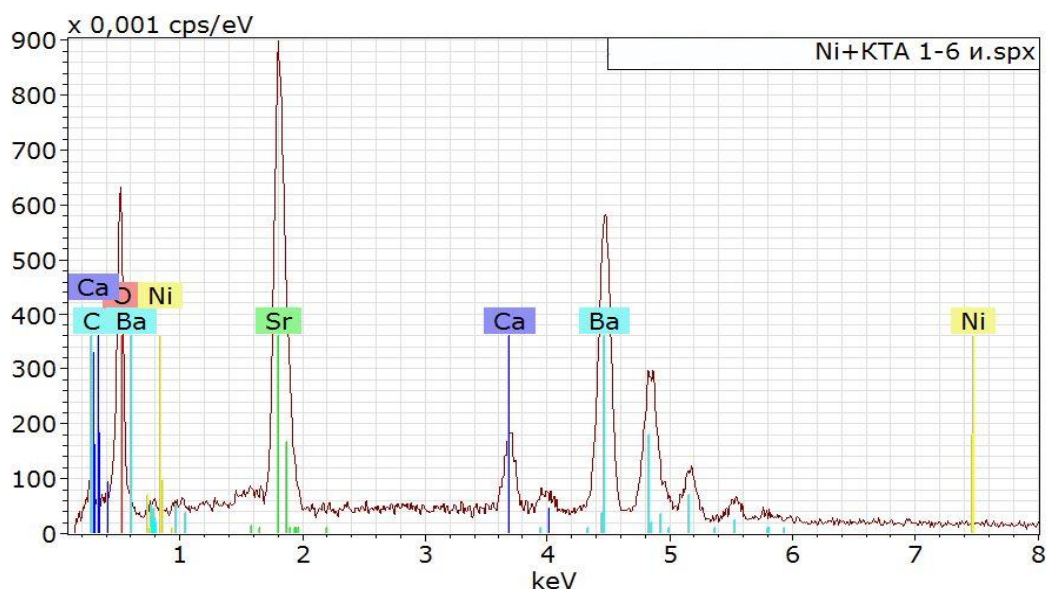


Рис. 7. Элементный состав поверхности катода до активирования

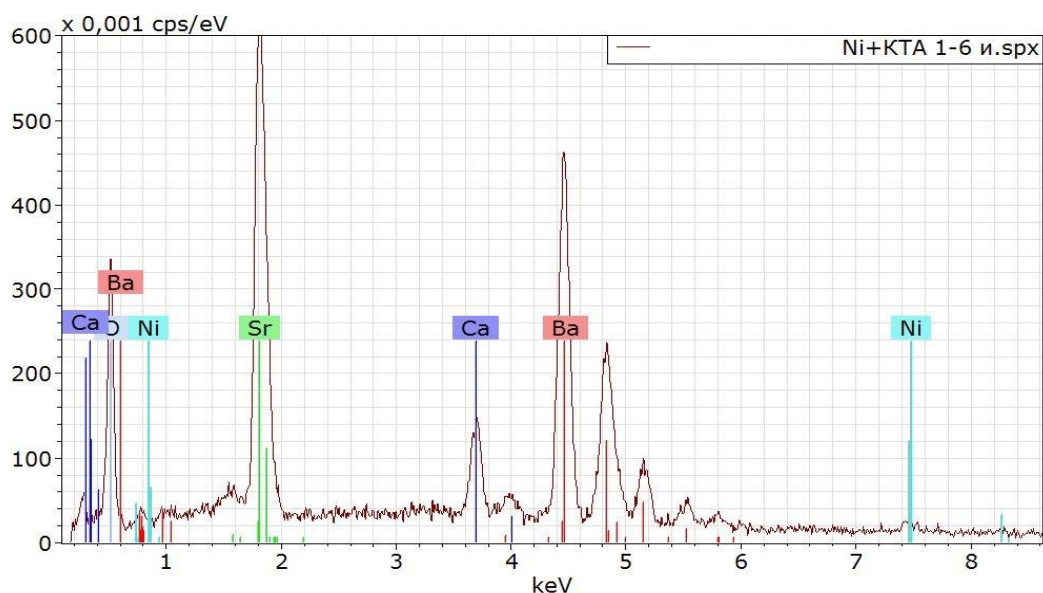


Рис. 8. Элементный состав поверхности катода после активирования

В составе отсутствуют какие-либо примеси, которые могли бы появиться в ходе нанесения покрытия, сборки и установки катодно-подогревательного узла, такие как: натрий, калий, хлор и другие способные негативно повлиять на термоэмиссионные свойства катода исходя из литературных данных [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения экспериментальной работы были отработаны режимы технологического процесса нанесения покрытий методом катафореза с помощью роботизированного комплекса. По полученным результатам были сделаны следующие выводы:

- толщина и плотность покрытия (при нанесении методом катафореза) влияет на режим активирования оксидного катода;

- синтеровка (до нанесения покрытия) необходима для повышения адгезии в случае чистоты обработки рабочей поверхности катода с шероховатостью Ra2,5 и менее;

- полученные значения работы выхода находятся в диапазоне от 2,00 до 2,08 эВ, что существенно превышает значения для покрытий, получаемых другими способами нанесения чистого тройного карбоната (без активирующих добавок) ($\approx 1,75 - 1,78$ эВ) [6]. Это вероятно связано с отсутствием активирующих присадок [2,7] и высокой плотностью покрытий.

В настоящее время проводятся работы по совершенствованию технологического процесса изготовления катодов методом катафореза с введением активирующих добавок и использования тройного карбоната бария-стронция-кальция с игольчатой структурой частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин В.И., Ли И.П. Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов: монография. М.: ИНФРА-М; 2020. 370 с
2. Г.А. Кудинцева, А.И. Мельников, А.В. Морозов и др. Термоэлектронные катоды: Москва, Ленинград: “Энергия”, 1966.
3. С.П. Русин Определение истинной температуры непрозрачных материалов методами многоволновой термометрии. Москва, 2020. – 250 с.
4. В.И. Капустин, И.П. Ли, В.С. Петров, Н.Е. Леденцова, А.В. Турбина Электронная структура и физико-химические особенности оксидно-никелевых катодных материалов //Электронная и СВЧ техника. – 2016. – №. 1. – С. 528.
5. В.К. Свешников Исследование влияния натрия на работу выхода оксидного катода //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – №. 1. – С. 58-61.
6. Л.Н. Зубов, Ю.А. Потапов, В.А. Смирнов Технология покрытия губчатых оксидных катодов плазменным методом // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1969. В 12. С. 128 – 135.
7. Г.А. Жабин О технологии изготовления молекулярно-напыленных оксидных катодов с повышенной плотностью тока //Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2018. – Т. 1. – С. 182-186.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Селиверстов Дмитрий Игоревич – инженер-технолог отделения катодно-вакуумных систем, г. Москва, АО «Плутон». Студент МИРЭА-Российский технологический университет.

Дыхнов Михаил Викторович – студент МИРЭА-Российский технологический университет.

Бычков Даниил Владимирович – ведущий инженер-технолог отделения катодно-вакуумных систем, г. Москва, АО «Плутон». Аспирант МИРЭА-Российский технологический университет.

Кожевникова Наталья Евгеньевна – начальник лаборатории эмиссионно-активных соединений отделения катодно-вакуумных систем, г. Москва, АО «Плутон».

Шуманов Алексей Владимирович – начальник отделения катодно-вакуумных систем, г. Москва, АО «Плутон».