

Одной из основных частей курса "Физика электронных и ионных процессов" для студентов специальности 071400 "Физическая электроника" является раздел "Эмиссионная электроника", в котором серьёзное внимание уделяется самому эффективному и экономичному из современных термоэлектронных катодов – оксидному – с активным покрытием из соединений щёлочно-земельных металлов (ЩЗМ): бария, стронция, кальция.

Благодаря своим высоким характеристикам – наиболее низкой рабочей температуре и высокой эффективности, наряду с большой долговечностью, оксидный катод нашёл широкое применение в самых массовых типах электровакуумных приборов – в приёмно-усилительных лампах, электронно-лучевых трубках, газотронах и тиратронах с ртутным и инертным наполнением, в маломощных генераторных и модуляторных лампах.

Однако в последнее время применение оксидного катода резко сократилось в связи с заменой приёмно-усилительных ламп, преобразовательных газоразрядных приборов и маломощных модуляторных ламп полупроводниковыми приборами. Вместе с тем развивались такие типы электровакуумных приборов, как генераторные СВЧ-приборы, мощные высоковольтные импульсные модуляторные лампы, высоковольтные кенотроны и водородные тиратроны, предъявившие к термоэлектронному катоду ряд новых требований, которые оксидный катод не может обеспечить вследствие низкой электро- и теплопроводности активного покрытия.

Цикл работ по совершенствованию оксидного катода, направленных на удовлетворение требованиям, предъявляемым к катоду новыми типами электровакуумных приборов, привёл к созданию оксидно-никелевых катодов различных модификаций.

Если в учебном пособии [1], изданном в РГРТА в 1986 г., оксидному катоду уделяется достаточно много внимания, то оксидно-никелевый катод упоминается вскользь и необходимая информация о нём отсутствует.

За последние 15 лет выполнен ряд работ по исследованию и совершенствованию термоэлектронных оксидно-никелевых катодов, в результате которых созданы катоды, свободные от недостатков оксидного катода и широко применяющиеся в самых современных типах электровакуумных приборов. Целью настоящего учебного пособия

являются обобщение основной имеющейся к настоящему времени научно-технической информации по термоэлектронным оксидно-никелевым катодам и представление его как дополнения к учебной литературе по курсу "Физика электронных и ионных процессов".

1. ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫЕ КАТОДЫ

К термоэлектронным катодам, предназначенным для применения в современных электровакуумных приборах, предъявляются следующие основные требования:

а) в магнетронах - устойчивость против электронной бомбардировки и отсутствие искрений при больших плотностях тока, отбираемого с катода в импульсе;

б) в клистронах и импульсных модуляторных лампах - высокая электрическая прочность - устойчивость против разрушения активного покрытия при воздействии сильного электрического поля и мощных внутриламповых электрических пробоев;

в) в газоразрядных высоковольтных приборах - устойчивость против ионной бомбардировки, в водородных тиратронах - отсутствие значительного импульсного перегрева катода при отборе тока большой плотности в режимах с импульсами миллисекундной длительности;

г) в высоковольтных кенотронах - отсутствие разрушения (осыпания) активного покрытия под действием узких мощных электронных пучков с активных центров на аноде в обратный полупериод (при отрицательном потенциале анода);

д) в приборах, предназначенных для применения, в передвижной аппаратуре, включая летательные аппараты, - высокая механическая прочность - устойчивость против воздействия вибрационных, ударных и центробежных нагрузок и работоспособность при этих нагрузках.

Эти требования выполнимы при существенном увеличении электропроводности и теплопроводности активного покрытия оксидного катода путём введения в него металла с соответствующими характеристиками, а также за счёт специальных мер, направленных на уменьшение испарения с катода активного вещества как в период технологического цикла изготовления прибора, так и в течение срока службы ламп.

К металлу, вводимому в оксидный слой, предъявляются те же требования, что и к материалу керна катода:

- 1) высокая электропроводность и теплопроводность;
- 2) малая скорость испарения при рабочей температуре катода;
- 3) химическая устойчивость по отношению к соединениям щёлочноземельных металлов (ЩЗМ) и к газам, выделяющимся во время термической обработки катода и деталей прибора в процессе откачки;
- 4) наличие минимального количества примесей, дезактивирующих окислы ЩЗМ.

Этим требованиям достаточно полно удовлетворяет никель, в основном применяемый в качестве материала керна оксидных катодов косвенного накала.

В связи с тем, что в состав оксидного покрытия введён никель, такие катоды названы оксидно-никелевыми. Для сравнения в табл. 1.1 приводятся данные по тепло- и электропроводности материалов активного покрытия оксидного катода и никеля.

Из приведённых данных видно, что даже по сравнению с оксидным слоем, имеющим минимальную пористость (20-30 %), теплопроводность никеля больше на два порядка величины, а электропроводность - на шесть порядков.

Таблица 1.1

Наименование материала

Коэффициент теплопроводности,

Вт/ (мК)

Удельная электропроводность,

Ом

-1

М

-1

Никель

63,0

2,2 × 20

6

Монокристалл ВаО

4,0

10-100

Сверхплотный поликристаллический слой, полученный методом молекулярного напыления

-

1-10

Оксидный слой, пористость 20-30 %, металлизированный мелкодисперсным никелем

-

0,5-0,6

Оксидный слой, пористость 20- 30 %

1,0

0,4

Оксидный слой, пористость 60 %

0,1

-

Оксидный слой, пористость 70-80 %

0,02-0,04

0,08-0,2

Первые варианты конструкции оксидно-никелевых катодов были выполнены в виде сетчатых и ячеистых катодов.

Сетчатый катод состоит из никелевой проволочной сетки, прямоугольные ячейки которой заполнены карбонатом ЩЗМ (рис. 1.1,а). Ячеистый катод - это система никелевых трубок (диаметром в несколько десятых миллиметра и длиной порядка 1 мм), смонтированных в металлическую обойму (рис. 1.1,б). Заполнение трубок активным составом (карбонатами ЩЗМ) вплоть до краёв производится или осаждением карбонатов из суспензии, или заполнением с помощью шпателя (более вязкой суспензией) [2]. В связи со сложностью изготовления, большой неоднородностью активного покрытия по электро- и теплопроводности и недостаточной эффективностью, сетчатые и ячеистые оксидно-никелевые катоды не внедрены в производство конкретных серийных приборов.

Основной вариант конструкции и технологии изготовления оксидно-никелевых катодов, широко внедрённый в современные высоковольтные электровакуумные приборы, - это губчатые катоды. Технологический процесс изготовления такого катода состоит из нанесения на kern катода никелевого порошка и спекания его с образованием пористой матрицы - губки с последующей её пропиткой смесью карбонатов ЩЗМ. Активный состав вводится в никелевую губку с помощью вакуумной пропитки и втиранием шпателем.

Учитывая способ изготовления такого катода, будем называть его пропитанным. В качестве активного вещества применяются двойные – $(\text{BaSr})\text{CO}_3$ - BaCO_3 – 55-60 %, SrCO_3 – 40-45

% и тройные – $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$

BaCO_3

– 50-55 %, SrCO_3

– 40-45 %, CaCO_3

– 5-8 %, карбонаты.

(удельный привес), в 1,5-2 раза больше соответствующей массы карбонатов ЩЗМ. На поверхность губки пропитанных катодов, предназначенных для работы в импульсном режиме, часто наносится дополнительный слой карбонатов ЩЗМ, по массе составляющий до 10-20 % массы карбонатов, заполняющих никелевую губку.

Иногда в литературе [3,4] губчатым называют катод, к никелевому керну которого припекается тонкий слой мелкозернистого (с размером частиц не более 10 мкм) никелевого порошка, поверх которого наносится слой карбонатов ЩЗМ на порядок большей толщины. Эти катоды являются обычными оксидными катодами, а тонкий слой припечённого к керну катода никелевого порошка предназначен для создания шероховатой поверхности с целью улучшения сцепления оксида с керном катода. Такой катод правильнее называть синтерированным (от английского sinter – спекать). Известны и другие методы создания шероховатой поверхности керна катода для улучшения сцепления активного состава с керном – это химическое травление, или электроэрозия.

Вторым вариантом конструкции и технологии изготовления губчатых катодов являются катоды, активное покрытие которых изготавливается из спрессованной смеси порошков никеля и карбонатов ЩЗМ. Такие катоды называются прессованными. У подавляющего большинства этих катодов размер частиц никелевого порошка и карбонатов ЩЗМ примерно одинаков и находится в пределах 3-5 мкм. После прессования катоды подвергаются термической обработке (спеканию) в атмосфере водорода или в вакууме. Вид в разрезе активного покрытия губчатых пропитанных и прессованных катодов представлен на рис. 1.2.

а

б

Рис. 1.2. Оксидно-никелевые губчатые катоды;

а – пропитанный ; б – прессованный;

1 – никель; 2 – карбонат ЩЗМ; 3 – керн катода

2. УРАВНЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО КАТОДА

Поверхность оксидно-никелевых катодов исследовалась различными методами: эмиссионной микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, эмиссионно-спектральным методом, заключающимся в определении функции распределения работы выхода по результатам эмиссионных измерений, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), оже-электронной спектроскопии [5-8].

В результате этих исследований установлено, что поверхность оксидно-никелевого

катода представляет собой комбинацию участков - "пятен" следующего состава:

- твёрдого раствора окислов ЩЗМ, а также смеси этих окислов, активированных барием;
- активированных барием кристаллов окиси бария на поверхности никелевых зёрен;
- мономолекулярных плёнок бария и стронция на поверхности частиц никеля.

Анализ физических характеристик этих участков свидетельствует о том, что участки первых двух групп являются примесными полупроводниками

n-типа и могут рассматриваться как оксидный катод, а участки третьего типа как металлический плёночный эмиттер.

Как известно [4] активное покрытие наносится на оксидный катод в виде карбонатов ЩЗМ, которые при нагреве в процессе откачки электровакуумного прибора разлагаются на окислы ЩЗМ и углекислый газ, откачиваемый из прибора. В процессе дальнейшей термической обработки при более высоких температурах окислы ЩЗМ разлагаются с выделением щёлочно-земельного металла, в основном бария, ответственного за термоэлектронную эмиссию. Активированные барием окислы становятся примесными полупроводниками n-типа (донорными полупроводниками). Упрощённая энергетическая диаграмма такого полупроводника (оксидного катода) представлена на рис. 2.1.

Эмиссионные свойства металла существенно изменяются при адсорбции на его поверхности атомов постороннего вещества. Повышение эмиссионных свойств такой системы достигается тогда, когда материал плёнки электроположителен по отношению к материалу подложки. Если соотношение между параметрами материала подложки и плёнки таково, что потенциал ионизации атомов плёнки меньше работы выхода подложки, то адсорбированное вещество находится на поверхности подложки в виде слоя положительных ионов.

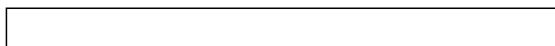
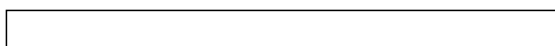
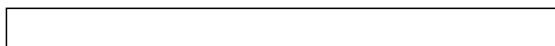
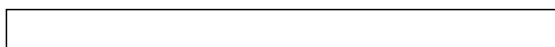


Рис. 2.1 Упрощенная энергетическая диаграмма оксидного катода



Если потенциал ионизации атомов плёнки немного больше работы выхода подложки, то адсорб



При этом происходит изменение высоты и формы потенциального барьера, как это показано на рис. 2.2.

Таким образом, работа выхода металла при наличии на поверхности положительных ионов или диполей электроположительного вещества уменьшается за счёт уменьшения высоты потенциального барьера.

Общее выражение, определяющее величину, на которую снижается работа выхода, имеет вид [9]

$$De_j = 4p Np_a, \quad (2.1)$$

где N – число поляризованных или ионизованных атомов плёнки; p_a – дипольный момент одного адсорбированного атома.

Согласно выражению (2.1) работа выхода плёночного катода:

$$e_{jп} = e_j - 4p N p_a, \quad (2.2)$$

где e_j – работа выхода материала подложки.

Эта работа выхода тем меньше, чем больше поверхностная плотность диполей. Поэтому максимальное снижение работы выхода надо ожидать при покрытии катода сплошной моноатомной плёнкой. В действительности оптимальной оказывается степень покрытия, несколько меньшая единицы, т.к. при плотном покрытии, когда диполи располагаются близко друг к другу, проявляется взаимное влияние электрических полей соседних диполей, приводящее к уменьшению их дипольных моментов.

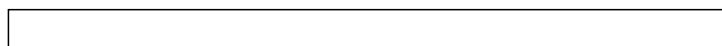


Рис. 2.2. Изменение высоты и формы потенциального барьера при наличии на поверхности м

1 – высота потенциального барьера материала подложки;

2 – потенциал, создаваемый диполями электроположительной пленки;

3 – результирующая высота потенциального барьера



Нанесение второго слоя атомов должно снова повышать работу выхода, т.к. образование диполей или ионов во втором слое менее вероятно. При нанесении нескольких слоёв атомов работа выхода должна соответствовать чистому веществу плёнки. Энергетическая диаграмма плёночного металлического эмиттера представлена на рис. 2.3.

Таким образом, уравнение термоэлектронной эмиссии оксидно-никелевого катода можно представить состоящим из двух частей. Первая часть – это уравнение термоэлектронной эмиссии оксидного катода – примесного полупроводника, полученное впервые Т.П. Козляковской и Г.А. Тягуновым, вторая часть – уравнение термоэлектронной эмиссии плёночного металлического катода [9,10].

Полный ток термоэлектронной эмиссии оксидно-никелевого катода в амперах определяется следующим выражением:

$$I = S_1 \cdot 10^{-6} (1 - \bar{r}) (n_1)^{1/2} T^{5/4} \exp \left(-\frac{E_d}{kT} \right) + S_2 A (1 - \bar{r}) T^2 \exp \left(-\frac{\phi}{kT} \right), \quad (2.3)$$

где S_1, S_2 – полные площади, занимаемые участками донорного полупроводника и металлического плёночного катода соответственно;

n_1 – концентрация донорных уровней, расположенных на глубине E_d от дна зоны проводимости; χ – ширина зоны проводимости; ϕ – полная работа выхода донорного полупроводника, т.к. $\phi = E_d - E_F$ – уровень Ферми; \bar{r} – усредненный по энергиям коэффициент отражения электронов от наружного потенциального барьера; $A = 1,2 \cdot 10^6$

; T – температура катода, К; k – постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$

Дж/К.

Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма пленочного металлического эмиттера, $W = W_0 - e\phi$

Приведённое уравнение термоэлектронной эмиссии охватывает две группы принципиально раз-

Данные о работе выхода поверхности различных участков оксидно-никелевого катода представлены в табл. 2.1.

3. ПРОПИТАННЫЕ КАТОДЫ

Созданные к настоящему времени оксидно-никелевые губчатые пропитанные катоды позволили решить основные задачи, поставленные перед термоэлектронными катодами такими электронными приборами, как водородные тиратроны, высоковольтные кенотроны, импульсные модуляторные лампы, генераторные приборы СВЧ. В водородных тиратронах повысилась устойчивость катодов против ионной

бомбардировки, уменьшился существенно (до 30 °С) импульсный перегрев катодов при длительности импульсов до 1200 мкс и плотности тока, отбираемого с катода, – до 10 А/см² [13]. Установлена и достаточно высокая механическая прочность активного покрытия оксидно-никелевых катодов, особенно покрытия с внесённым в него мелкодисперсным никелевым порошком [14].

В высоковольтных электровакуумных диодах с оксидно-никелевыми катодами при длительности импульса до 10 мкс критическая плотность тока, при котором начинается искрение катода, находится на уровне 20-22 А/см², а критическое значение напряжённости электрического поля у поверхности катода при его положительной полярности и импульсном напряжении достигает 90-110 кВ/см [15].

Отличаются оксидно-никелевые катоды и высокой устойчивостью против разрушения при внутриламповых электрических пробоях. Количество частиц оксида, образующихся при пробоях у этих катодов при энергии пробоя 0,1 Дж, в 2-4 раза меньше, чем у синтерированных оксидных катодов, как при отрицатель-

Таблица 2.1

Элемент, соединение, металл

Работа выхода, эВ

Примечание

Литература

Никель (Ni)
-----------------	-----------	----------

4,5

-

[11]

Барий (Ba)

2,49

-

[11]

Стронций (Sr)

2,35

-

[11]

Кальций (Ca)

2,8

-

[11]

BaO

0,99-2,7

-

[11]

BaO

1,57-1,63

Толстый пористый слой

[4]

BaO

1,6-2,0

Плѐнка

[4]

BaO

1,72

Отдельные кристаллы

[8]

SrO

1,25-2,58

-

[11]

SrO

1,65-1,75

Толстый пористый слой

[4]

SrO

2,2

Плѐнка

[4]

SrO

2,12

-

[8]

CaO

1,39-2,53

-

[11]

CaO

2,1-2,2

Толстый пористый слой

[4]

CaO

2,5

-

[8]

BaO - Ba

1,14-1,26

-

[11]

BaO – Ba

1,0-1,05

-

[4]

SrO – Ba

1,34-1,4

-

[11]

SrO – Ba

1,13-1,15

-

[4]

CaO – Ba

1,25-1,39

-

[11]

CaO – Ba

1,3-1,4

-

[4]

Ni – Ba

2,6

-

[11]

Ni – Ba

1,45

-

[8]

Ni - BaO

1,27-1,35

-

[11]

Ni – Sr

1,72

-

[8]

Ni – SrO

2,0

-

[11]

Ni – BaO+ SrO

1,062-1,24

-

[11]

(BaSr) O

1,2-1,26

Твёрдый раствор

[11]

(CaSr) O

1,6

Твёрдый раствор

[11]

(CaSr) O

1,62

Твёрдый раствор

[8]

(BaSrCa) O

1,1-1,35

Твёрдый раствор

[11]

(BaSrCa) O

1,45

Твёрдый раствор

[8]

BaO+SrO+CaO

1,9

Смесь

окислов

[11]

BaO+SrO+CaO

1,92

Смесь окислов

[8]

Оксидный катод

1,55-1,65

1150 К

[4]

Оксидно-никелевый губчатый катод

1,8

1150 К

[12]

ной полярности, соответствующей режиму работы генераторных и модуляторных ламп, так и при положительной полярности, соответствующей рабочему режиму высоковольтных кенотронов [16].

Проведённые в последние годы исследования разрушения оксидно-никелевых пропитанных катодов при пробоях показали, что решающее влияние на надёжность работы и долговечность высоковольтных импульсных модуляторных ламп с этими катодами оказывает не энергия одиночного пробоя (в пределах от 1,3 до 135 Дж), а суммарная энергия пробоев за определённый интервал времени. При этом величина суммарной энергии пробоев, позволяющей обеспечить долговечность приборов с оксидно-никелевыми пропитанными катодами не менее 1000 ч при допустимом снижении величины тока анода в импульсе не более, чем на 10 %, при плотности тока до 1,55 А/см² находится в пределах 5000-7000 Дж [17-19]. В мощных клистронах с оксидно-никелевым пропитанным катодом, изготовленным по традиционной технологии, достигнута средняя долговечность 2800-3000 ч при долговечности отдельных образцов 10000-11000 ч [20]. В импульсных модуляторных лучевых триодах с оксидно-никелевым пропитанным катодом электрические параметры, являющиеся критериями долговечности, за время испытания в течение 3000 ч не изменились [17].

Результаты сравнительного исследования скорости испарения активного вещества с оксидно-никелевого губчатого пропитанного катода и с обычных оксидных катодов свидетельствуют о том, что несмотря на более высокую рабочую температуру (1140 К) скорость испарения активного вещества (бария и его окисла) с губчатого катода вдвое меньше, чем с оксидного катода при температуре 1090 К [21].

Наряду с увеличением электропроводности и теплопроводности, одним из важнейших направлений совершенствования оксидного катода является уменьшение скорости испарения активного вещества и загрязнения поверхности электродов ламп продуктами испарения оксидного катода.

При напылении продуктов испарения катода на поверхность сеток и анодов высоковольтных импульсных модуляторных ламп резко снижается их электрическая прочность, возрастают термотоки сеток, что приводит к проплавлению анодов и гибели приборов. Наличие на поверхности анодов продуктов испарения катода приводит к снижению эмиссионной способности катода, вследствие его дезактивирования кислородом, выделяющимся при разложении на аноде окислов под действием электронной бомбардировки с катода.

Как известно [4], наиболее сильное загрязнение электродов продуктами испарения оксидного катода происходит в процессе откачки. Количество испаряющегося в этот период бария и его окиси по отношению к их общему количеству в оксидном покрытии достигает 6 %, а скорость испарения на порядок больше, чем в последующие 110-120 ч

работы. Плёнки поверхностных загрязнений электродов, образовавшиеся в период откачки, оказывают наиболее сильное влияние на электрическую прочность высоковольтных импульсных модуляторных приборов [22,23]. Отсюда следует вывод о необходимости опробования предварительной термической обработки катода, включая операцию разложения карбонатов, до его монтажа в прибор.

Другим путём уменьшения поверхностных загрязнений электродов продуктами испарения оксидно-никелевого катода в период откачки является изготовление оксидной массы, которой покрывают катод не из карбонатов, а из окислов ЩЗМ, тем самым исключая операцию разложения карбонатов из технологического процесса откачки ламп.

Уменьшения скорости испарения активного вещества из катода в течение срока службы (особенно в начальный период 50-100 ч) можно добиться выполняя оксидно-никелевый катод с активным двухслойным покрытием, нижний слой которого состоит из двойных или тройных карбонатов ЩЗМ, а верхний - из карбоната стронция или кальция. Наконец, двухслойный катод с активным покрытием из окислов ЩЗМ должен решить проблему существенного уменьшения скорости испарения активного вещества из катода и поверхностного загрязнения электродов как в период откачки, так и в течение срока службы прибора.

Одним из наиболее очевидных путей уменьшения количества активного вещества, испаряемого оксидно-никелевым катодом, является снижение его температуры. Такая возможность обеспечивается при введении в керн катода активатора в виде циркония [24,25].

Представляет интерес катод на основе карбонатов стронция и кальция [26], у которого, несмотря на более высокую рабочую температуру, чем у бариево-стронциевого катода, скорость испарения активного вещества (главным образом стронция и его окиси) на порядок величины меньше, чем у традиционного оксидного катода Ва и ВаО.

Для мощных электронных приборов с сеточным управлением принципиальное значение имеет обеспечение высокого токопрохождения, т.е. минимального тока сеток. Эта задача решается применением оксидно-никелевого катода с чередующимися эмитирующими и неэмитирующими участками, т.е. бипотенциального катода.

Стремление к дальнейшему увеличению электро- и теплопроводности оксидно-никелевого катода определило направление работ по металлизации карбонатов ЩЗМ, по созданию оксидного покрытия повышенной плотности: с помощью усовершенствованного метода пульверизации, а также по применению метода плазменного напыления активного вещества.

3.1. Предварительная термическая обработка катода вне лампы

Первые опыты по предварительной термической обработке оксидных катодов до монтажа их в лампу проводились с целью уменьшения их газоотделения при откачке в период разложения карбонатов и, соответственно, для уменьшения продолжительности технологического процесса [27]. Предварительный прогрев катода проводился на воздухе и обработанные таким образом катоды имели пониженную эмиссионную способность. В дальнейшем предварительному прогреву катоды подвергались в отдельном вакуумном сосуде, но затем, после обработки, выносились на воздух для монтажа в прибор. Общим недостатком такой технологии, в применении к электровакуумным приборам, является образование гидроокисей ЩЗМ при взаимодействии окислов ЩЗМ с парами воды, содержащимися в атмосферном воздухе, и как следствие, отслаивание и осыпание оксида или плавление гидратов с образованием стекловидной массы на поверхности катода при его быстром нагреве.

С целью устранения гидратации оксидного покрытия было предложено выносить на воздух предварительно обработанный в вакууме катод, нагретый до температуры 120 °С, при которой процесс гидратации оксидного покрытия не идёт, и не снижать эту температуру в течение монтажа и до достижения высокого вакуума в откачиваемом приборе. Однако такая технология весьма сложна и практически не применима для многоэлектродных приборов.

Поэтому следующим направлением работ в области предварительной термической обработки оксидных катодов было нанесение на катод, после прогрева до температуры 1200 К, защитного покрытия, состоящего из пленкообразующих полимеров на основе полиметакрилатов [28]. Исследования проводились на высоковольтных диодах с оксидно-никелевыми пропитанными катодами и с внешними, принудительно охлаждаемыми, медными анодами. При этом исследовались предварительно обработанные катоды трёх видов:

- без применения защитной плёнки;

- с применением защитного покрытия на основе полиметакрилатов, наносимого на воздухе;

- с применением защитного покрытия на основе полиметакрилатов, наносимого в вакууме (до контакта с атмосферным воздухом).

Для сравнения исследованы катоды без предварительной термической обработки, включая специальные макеты с подвижной заслонкой, защищающей анод от напыления с катода в период откачки. При исследовании эмиссионных свойств катода и электрической прочности эта заслонка с помощью внешнего магнита выводилась из межэлектродного промежутка.

Оценка степени загрязнения анода продуктами испарения катода проводилась по двум основным критериям:

– эмиссионная способность катода - по плотности тока искрения в импульсном режиме при длительности импульса 10 мкс и скважности 1000;

– электрическая прочность - при приложении к аноду диода отрицательного потенциала и при его дальнейшем повышении до начала резкого увеличения количества внутривольтовых электрических пробоев, фиксируемых с помощью специального счётчика.

Данные представленные в табл. 3.1 свидетельствуют о том, что применение защитной плёнки не оказывает влияния на критическую плотность тока искрения, тогда как наличие заслонки в промежутке катод – анод в период откачки позволяет увеличить плотность тока искрения более чем вдвое. Результаты испытания на электрическую прочность представлены в табл. 3.2 и на рис. 3.1.

Таблица 3.1

Тип обработки

Тип диода

Критическая плотность тока искрения, А/см

Без предварительной термической обработки

С заслонкой в промежутке катод – анод в период откачки

29

Без предварительной термической обработки

Без заслонки

11-12

С предварительной термической обработкой, без защитной плёнки

Без заслонки

11-12

С предварительной термической обработкой, с защитной плёнкой, нанесённой в вакууме

Без заслонки

11-12

Как следует из представленных данных, предварительная термическая обработка катода вне лампы позволяет повысить электрическую прочность ламп, но не обеспечивает такого её уровня, как в случае защиты анода от напылений с катода с помощью заслонки в период откачки.

Сравнительные испытания на долговечность в течение 1250 ч в статическом импульсном режиме при плотности тока, отбираемого с катода, 3 A/cm^2 , длительности импульса 10 мкс, и скважности 1000 показали, что стабильность тока анода в импульсе в течение периода испытания у всех диодов практически одинакова.

Таблица 3.2

Тип обработки

Тип диода

Критическое значение напряженности электрического поля, кВ/мм

Без предварительной термической обработки

С заслонкой в промежутке катод – анод в период откачки

10,5

Без предварительной термической обработки

Без заслонки

7,3

С предварительной термической обработкой, с защитной плёнкой нанесённой в вакууме

Без заслонки

8,1

Таким образом, можно сделать вывод, что предварительная термическая обработка оксидно-никелевых пропитанных катодов по имеющейся в настоящее время технологии практически не влияет на эмиссионные свойства и долговечность катода и оказывает сравнительно слабое влияние на электрическую прочность высоковольтных диодов с этими катодами.

Рис.3.1. Зависимости количества электрических пробоев n в экспериментальных диодах от ср

1,2 – катоды без предварительной термической обработки, диоды с заслонкой (1) и без засл

4 – катоды с активным покрытием из окислов ЩЗМ, диоды без заслонки

3.2. Катоды с активным покрытием из окислов

щёлочно-земельных металлов (окисные катоды)

Начало работ по изготовлению активного покрытия оксидных катодов непосредственно из окислов ЩЗМ относится к раннему периоду развития оксидного катода [27, 29]. Такие катоды изготавливались из двойных окислов бария и стронция. Недостатком этих катодов, воспрепятствовавшим их дальнейшему развитию на длительный период, было отсутствие надёжной защиты от взаимодействия с атмосферными газами и парами воды и, как следствие, низкая эмиссионная способность.

С развитием техники полимеров катоды стали изготавливать с активным покрытием из окислов ЩЗМ с применением в качестве материала связующего полимеров, являющихся хорошими плёнкообразующими веществами, защищающими окислы ЩЗМ от контакта с воздухом [30]. Окислы получали путём термического разложения карбонатов ЩЗМ в вакууме или в атмосфере водорода. В качестве связующего материала применялись полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, поливинилбутираль, сополимер бутилметакрилата с 1 % метакриловой кислоты. Использовались такие растворители, как изоамилацетат и ацетон [31,32].

Тем не менее исследованные окисные катоды отличались пониженной эмиссионной способностью и требовали длительного (в течение 30-50 ч) импульсного активирования с целью доведения их эмиссионных параметров до уровня, достигнутого в катодах с активным покрытием из карбонатов ЩЗМ [30,31].

Оксидно-никелевые катоды, изготовленные по аналогичной технологии, исследовались в высоковольтных диодах. Оценка степени загрязнения анода продуктами испарения катода проводилась по той же методике, что и при предварительной термической обработке катода с активным покрытием из карбонатов ЩЗМ. Результаты сравнительного исследования катодов с активным покрытием из карбонатов и окислов ЩЗМ с применением в качестве связующего полиметилметакрилата показали, что критическая плотность тока искрения у этих катодов практически одинакова и находится в пределах 11-12 А/см². Вместе с тем при снижении температуры катода на 80-100 °С, окисные катоды характеризуются более сильным снижением тока, т.е. имеют более низкую эмиссионную способность, чем карбонатные.

При исследовании электрической прочности высоковольтных диодов с катодами из окислов ЩЗМ установлено, что у этих диодов критическая напряжённость

электрического поля в междуэлектродном промежутке составляет 7,1 кВ/мм, т.е. практически такая же, как в лампах без заслонки с катодом из карбонатов ЩЗМ без предварительной термической обработки (рис. 3.1).

Результаты испытания на долговечность высоковольтных диодов свидетельствуют о том, что окисные катоды характеризуются пониженной стабильностью эмиссионных свойств по сравнению с карбонатными (уменьшение тока анода в импульсе у ламп с окисными и карбонатными катодами через 200 ч работы составило соответственно 20 % и 12 %)

Предполагается, что пониженная эмиссионная способность окисных катодов, по сравнению с предварительно обработанными карбонатными, является следствием взаимодействия окислов ЩЗМ с растворителями с образованием смолообразных продуктов [33]. Это взаимодействие значительно усиливается при размоле оксидных суспензий [34].

Результаты исследования термораспада олигомерной термореактивной смолы, образовавшейся вследствие взаимодействия окислов ЩЗМ с изоамилацетатом, являющимся одним из наиболее широко применяющихся растворителей, позволили установить характер влияния этой смолы на свойства оксидных катодов [35]. Так, при нагреве смолы до температуры 750 К в течение 50 мин, потеря её массы составляет 65 % (в дальнейшем процессе затягивается), а на подложке обнаружен обильный углеродный остаток, в то время как полимерные связующие разлагаются в этих условиях полностью. Наличие углеродного остатка объясняет пониженную эмиссионную способность окисного катода, так как при большом содержании углерода в оксидном покрытии снижается его температура вследствие увеличения коэффициента интегрального излучения. Необходимость в длительном термическом активировании окисных катодов можно объяснить большой продолжительностью термораспада смолы, образовавшейся вследствие взаимодействия окислов ЩЗМ с растворителем.

Проведенные специальные исследования взаимодействия окислов ЩЗМ с различными растворителями позволили установить, что совершенно не взаимодействует с оксидами ЩЗМ и не образует осадков изопробилбензол (кумол), являющийся хорошим растворителем для полиизобутилена. Предварительное опробование показало, что по эмиссионной способности окисные катоды, изготовленные на основе этого состава, превосходят окисные катоды, изготовленные с применением других материалов, и практически не уступают карбонатным при надёжной защите катодов от контакта с атмосферным воздухом. Сравнительные исследования оксидно-никелевых катодов с

активным покрытием из окислов ЩЗМ, непосредственно нанесённым на поверхность катода или полученным в результате предварительной термической обработки покрытия из карбонатов ЩЗМ и карбонатных катодов в диодах с заслонкой, показали, что наилучшие результаты как по эмиссионным параметрам, так и по электрической прочности получены у диодов с заслонкой в междуэлектродном промежутке в период откачки. Поэтому, для кардинального решения проблемы предохранения поверхности электродов приборов от загрязнения продуктами испарения катода, представляется наиболее целесообразным применение камерного способа откачки с отдельной обработкой катодного и сеточно-анодного узлов, с последующим их совмещением и соединением в процессе откачки [36].

3.3. Двухслойные карбонатные и окисные катоды

На надёжность работы высоковольтных импульсных электронных приборов существенное влияние оказывают поверхностные загрязнения электродов продуктами испарения оксидно-никелевого катода, образовавшиеся как в период откачки, так и в течение срока службы ламп. В частности, эти загрязнения снижают электрическую прочность импульсных модуляторных ламп особенно в первые 50-100 ч работы [37]. Измерения скорости испарения Ва и ВаО из оксидных катодов в течение срока службы ламп, выполненные методом радиоактивных индикаторов [38,39] и масс-спектрометрическим методом [37], показали, что в течение первых 50-100 ч работы катода скорость испарения бария и его окиси резко уменьшается (в 50-60 раз), оставаясь затем постоянной. При этом скорость испарения Ва и ВаО из тройного оксида (Ва, Sr, Ca)О в первые 150 ч работы при температуре 1070-1120 К уменьшается более чем на порядок величины.

Рентгеноструктурным анализом и методом дифракции электронов установлено, что в первые часы работы оксидного катода его поверхность оказывается в основном состоящей из SrO. Толщина поверхностного слоя с преобладанием окиси стронция через 115 ч работы катода достигает нескольких микрометров. Стремление к уменьшению количества активного вещества, испаряющегося из оксидного катода, и к увеличению срока службы ламп привело к ряду работ по исследованию многослойных катодов.

Еще в ранний период развития техники оксидного катода Губер [29] исследовал катод из $BaCO_3$, на поверхность которого наносили слой $SrCO_3$ или $CaCO_3$ с отношением толщины поверхностного слоя к толщине основного слоя 1:7 (14 %). При общей толщине покрытия 50 мкм, у этих катодов толщина поверхностного слоя достигала 7 мкм. В другой работе [40] на слой двойного карбоната бария - стронция толщиной 60 мкм наносили слой карбоната стронция толщиной 30 мкм. Катоды с основным слоем из двойного карбоната $(Ba,Sr)CO_3$ и с

толщиной 10 мкм, а также катоды с основным слоем из тройного карбоната $(Ba,Sr,Ca)CO_3$ и с поверхностным слоем $CaCO_3$

толщиной 5 мкм исследованы в работах [21,41]. В процессе откачки и тренировки ламп с такими катодами количество испаряющегося из катода активного вещества уменьшается в 2-3 раза по сравнению с однослойными карбонатными катодами. Общим недостатком исследованных двухслойных катодов является пониженная эмиссионная способность, что можно объяснить увеличенной работой выхода систем $Ba - SrO$ и $Ba - CaO$ по сравнению с системой $Ba - BaO$. Исследованию оксидно - никелевых двухслойных катодов посвящена работа [42].

Исследовались как карбонатные, так и окисные катоды с основным слоем из двойного карбоната $(Ba,Sr)CO_3$ или двойного окисла $(Ba,Sr)O$ и с поверхностным слоем толщиной до 10 мкм из карбоната или окисла стронция. Двухслойные окисные катоды выбраны в качестве объекта исследования с целью уменьшения поверхностного загрязнения электродов продуктами испарения катода как в течение срока службы, так и в период откачки лампы. Эмиссионные свойства, электрическая прочность и долговечность исследовались по методике, принятой в п. 3.1. Результаты исследования эмиссионной способности двухслойных карбонатных и окисных катодов показывают, что критическая плотность тока искрения у них несколько меньше (10-11 А/см²), чем у однослойных карбонатных (11-12 А/см²)

). Сравнительный анализ вольт-амперных импульсных характеристик экспериментальных диодов (рис. 3.2) показывает, что в диапазоне плотностей токов до 3,0-4,0 А/см²

эмиссионная способность двухслойных катодов ниже, чем однослойных.

Исследования, проведённые на этих диодах, показали также, что из двухслойных катодов более высокую эмиссию имеют карбонатные катоды.

Рис. 3.2. Вольт-амперные импульсные характеристики экспериментальных диодов.

Катоды: 1 – однослойный карбонатный; 2 – двухслойный карбонатный; 3 – двухслойный окисный

Применение двухслойного катода позволяет существенно повысить электрическую прочность ламп. В экспериментальных диодах с двухслойным карбонатным катодом критическая напряжённость электрического поля в междуэлектродном промежутке достигает 9,5 кВ/мм, т.е. на 30 % больше, чем у диодов с однослойным карбонатным катодом в диоде без заслонки (рис. 3.3).

Результаты испытания на долговечность в статическом импульсном режиме при длительности импульса 10 мкс, скважности 1000 и при плотности тока 3 А/см² свидетельствуют о более высокой стабильности эмиссионных свойств двухслойных окисных катодов. Долговечность, определяемая по снижению тока анода в импульсе на 10 %, у диодов с однослойным карбонатным катодом равна 1400 ч, а у ламп с двухслойным окисным катодом - 2000 ч.

Рис. 3.3. Зависимость количества пробоев в экспериментальных диодах от средней напряженности электрического поля

1 – катод карбонатный, однослойный, диод с заслонкой;

2 – катод карбонатный, однослойный, диод без заслонки; 3 – катод карбонатный, двухслойный

3.4. Катоды с циркониевым активатором

Добавка к керну обычного оксидного катода активатора – циркония позволяет существенно повысить эмиссионные свойства катода [24,41], снизить его рабочую температуру и скорость испарения активного вещества, а следовательно, повысить электрическую прочность высоковольтного электронного прибора и увеличить его долговечность.

Для определения влияния добавки циркония к керну катода на эмиссионные свойства оксидно-никелевого катода было проведено специальное исследование [44]. В качестве материала керна выбран сплав никеля с вольфрамом – 2-4 вес.% и цирконием 0,2-0,6 вес. % (НВЦр-МК). Исследовалась импульсная эмиссия и долговечность в статическом импульсном режиме в высоковольтных диодах с медными принудительно охлаждаемыми

анодами. На керн катода наносилась губка из щавелево-кислого никеля. Активное покрытие - двойной карбонат с привесом, в 1,5 раза меньшим, чем никелевая губка. Плотность оксидного покрытия $1,2 \text{ г/см}^3$. Рабочая температура катода 1150-1180 К. Одновременно изготовлена и испытана контрольная партия диодов с кернами из обычно применяемого никель-вольфрамового сплава НВЗВ (с содержанием вольфрама 2-4 вес.%). Эмиссионные свойства диодов с катодами на этих кернах исследовались в режимах с длительностью импульса 2-50 мкс при частоте следования импульсов 10 Гц и плотности тока в импульсе 1-4 А/см². Результаты этих исследований свидетельствуют о практически полном совпадении вольт-амперных характеристик диодов с катодами на кернах из сплавов НВЗВ и НВЦр-МК (рис. 3.4).

Для определения стабильности эмиссионных свойств катодов на кернах из различных сплавов в течение длительного времени диоды с этими катодами подвергались испытанию на долговечность в статическом импульсном режиме при плотности тока 2,3-2,7 А/см², длительности импульса 10 мкс и скважности 1000. В процессе испытания в течение 2000 ч ток анода в импульсе в диодах с катодами на кернах из сплавов НВЗВ и НВЦр-МК уменьшился на 40 % и существенного различия между катодами на кернах из различных материалов не наблюдалось.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что, в отличие от обычных катодов без никелевой губки, присадка циркония к никелевому керну оксидно-никелевого губчатого катода не приводит к увеличению его эмиссионной способности и не позволяет снизить рабочую температуру катода.

Рис. 3.4. Вольт-амперные импульсные характеристики экспериментальных

диодов с оксидно-никелевыми катодами на различных кернах ($t=50$ мкс):

----- номинальный накал;

----- 10 % -й недокал;

1, 1ф – kern катода из сплава НВЦр-МК;

2, 2ф – kern катода из сплава НВЗВ

Как известно [25], применяемый для изготовления катодной губки порошок из щавелево-кислого или карбонильного никеля по степени чистоты (сумме примесей) соответствует электролитическому никелю, относящемуся к пассивным материалам кернов оксидных катодов. Вместе с тем простой расчёт показывает, что в губчатых катодах площадь соприкосновения активного вещества с никелевой губкой на порядок больше площади его соприкосновения с kernом катода.

Поэтому было высказано предположение о том, что определяющее влияние на эмиссионные свойства оксидно-никелевого губчатого катода оказывает не материал керна катода, а материал губки. Для проверки этого предположения были проведены исследования катодов с губкой из порошка сплава никеля с цирконием вакуумной плавки НЦр-ВП с содержанием циркония 0,1 вес.%, изготовленного плазменным методом из проволоки, позволившим получить порошок гранулированной формы с размерами частиц 1-150 мкм [45]. Спектральный анализ исходной проволоки и полученного порошка показал, что разработанный технологический процесс практически не внёс дополнительных примесей в материал, а обеднение порошка активирующей присадкой циркония не превышает 10-15 %.

Исследование катодов проводилось в высоковольтных диодах по методике, принятой для исследования в качестве материала зерна катода сплава НВЦр-МК. На керны катодов из сплава НВЗВ наносилась губка из гранулированного порошка сплава никель-цирконий фракции 40-70 мкм с удельным привесом 30-35 мг/см²; активное покрытие – двойной эквимольный карбонат бария - стронция с удельным привесом 15-18 мг/см².

Параллельно была изготовлена и испытана контрольная партия диодов с катодной губкой из порошка щавелево-кислого никеля. У диодов с катодами обеих партий снимались вольт-амперные импульсные характеристики в режиме с плотностью тока до 6 А/см²

при длительности импульса 10 мкс и частоте следования импульсов 10 Гц. Установлено, что при одинаковой температуре катода 1180 К ток анода в импульсе у диодов с губкой из сплава НЦр-ВП на 10 % больше, чем у диодов с никелевой губкой. Снятые зависимости тока анода в импульсе (при плотности тока 2-2,5 А/см²

) от температуры катода показали, что одинаковая величина тока у опытных и контрольных образцов достигается соответственно при 1020 и 1180 К (рис. 3.5).

Рис. 3.5. Зависимость тока анода в импульсе от температуры катода (напряжения накала) для

----- после тренировки;

- - - - - после 100 ч работы;

1, 1ф – губка из сплава НЦр-ВП;

2, 2ф – губка из никеля ПНК-I

Эти результаты согласуются с данными работы [41], согласно которым присадка циркония к никелевому керну обычного оксидного катода позволяет снизить его рабочую температуру до 1010 К. Сравнительные испытания на долговечность высоковольтных диодов в статическом импульсном режиме при плотности тока 2-2,5 А/см², длительности импульса 10 мкс и частоте следования импульсов 100 Гц показали, что в течение 1000 ч величина тока анода в импульсе существенно не изменяется и остаётся одинаковой в диодах обеих партий. Проводились также сравнительные испытания приборов, у которых на керн катода наносилась губка из сплава НЦр-ВП и из обычно применяемого порошка карбонильного никеля ПНК-1. Результаты этих испытаний такие, как и при использовании в качестве материала губки в контрольной партии щавелево-кислого никеля. Таким образом, можно сделать вывод, что добавка циркониевого активатора к керну оксидно-никелевого губчатого катода не оказывает влияния ни на эмиссионные свойства, ни на долговечность катода.

Этот вывод можно распространить и на другие материалы керна обычного оксидного катода. Применение в качестве материала губки сплава никеля с 0,1 вес. % циркония, не оказывая в течение 1000 ч влияния на долговечность, позволяет повысить эмиссионную способность катода, вследствие чего создаётся возможность снижения его рабочей температуры. Вместе с тем недостатком оксидно-никелевого катода с губкой из сплава НЦр-ВП, полученного плазменным способом, являются пониженная пористость губки вследствие сферической формы частиц и, соответственно, уменьшение возможного запаса активного вещества в 1,5 раза. Для повышения пористости губки из сплава НЦр-ВП необходима разработка другой технологии ее получения.

3.5. Кальциево-стронциевые катоды

Результаты исследований барий-стронциевых и барий-стронций-кальциевых катодов показывают, что решение задачи резкого (по крайней мере, на порядок величины) уменьшения скорости испарения активного вещества с этих катодов, наряду с обеспечением их высокой эмиссионной способности, стабильности эмиссионных свойств и долговечности, связано с большими трудностями. Поэтому представляет интерес изучение других типов оксидных катодов с меньшей скоростью испарения активного вещества. Одним из них является оксидный стронциево-кальциевый катод, свойства которого мало изучены. Тем не менее данные, представленные в работах [3,26,46], свидетельствуют о том, что при температурах кальциево-стронциевого и бариево-стронциевого катодов, соответствующих одинаковой плотности тока в импульсе, скорость испарения активного вещества кальциево-стронциевого катода (Sr,SrO), значительно меньше, чем у бариево-стронциевого катода (Ba,BaO). Так, например, при рабочей температуре 1300 К кальциево-стронциевого катода на рениевом керне скорость испарения SrO составляет $5 \cdot 10^{-12}$ г/см²·с, что на порядок величины меньше скорости испарения BaO ($7 \cdot 10$

-11

г/см

2

·с) с бариево-стронциевого катода при 1120 К [2].

Для исследования эмиссионных свойств оксидно-никелевых губчатых кальциево-стронциевых катодов оптимального состава (SrO – 40 %, CaO – 60 %) [2,26] были изготовлены и исследованы [47] высоковольтные диоды с катодами, имеющими площадь активного покрытия 1 см², и с медным принудительно охлаждаемым анодом. Керны катодов изготовлены из сплава НВЗВ. Удельный привес никелевой губки ПНК-1 – 33-37 мг/см², а кальциево-стронциевого карбоната – 10-13 мг/см². При рабочей температуре кальциево-стронциевого катода 1300 К обеспечивалась плотность тока в импульсе 5-10 А/см².

Вольт-амперные импульсные характеристики диодов с кальциево-стронциевыми (Т

к
=1300 К) и бариево-стронциевыми (Т

к
=1180 К) катодами в режимах с длительностью импульса от 2 до 50 мкс и при плотности тока до 5-10 А/см²

2

практически одинаковы (рис. 3.6).

Аналогичные результаты получены при использовании кальциево-стронциевого катода в мощном импульсном модуляторном тетраде с сетками из золочёного молибдена,

охлаждаемыми в основном излучением. Ток анода в импульсе 70 А был получен у ламп с кальциево-стронциевыми катодами и бариево-стронциевыми катодами при температуре катодов 1300 К и 1180 К соответственно. При этом мощность накала у кальциево-стронциевых катодов в 1,6 раза больше, чем у бариево-стронциевых катодов (рис. 3.7).

Рис. 3.6. Вольт-амперные импульсные характеристики экспериментальных диодов с различным

1 – стронциево-кальциевый катод, $T_k = 1300$ К;

2 – бариево-стронциевый катод, $T_k = 1180$ К

Рис. 3.7. Накальные характеристики импульсных модуляторных ламп с различными оксидно-ни-

1 – стронциево-кальциевый губчатый катод;

2 – бариево-стронциевый губчатый катод

При испытании тетродов с катодами обоих типов в динамическом импульсном режиме с напряжением анода до 30 кВ у приборов с кальциево-стронциевым катодом термоток управляющей сетки, который является характеристикой степени её загрязнения продуктами испарения катода, был в 4 раза меньше, чем ламп с бариево-стронциевым катодом, несмотря на то, что температура сетки была более высокой.

По электрической прочности лампы с различными катодами не отличались друг от друга. Вероятнее всего, это связано с тем, что выигрыш по электрической прочности, полученный в результате существенного уменьшения скорости испарения активного вещества в лампах с кальциево-стронциевым катодом, скомпенсирован отрицательным влиянием на электрическую прочность ламп перегрева сеток - об этом свидетельствует, в частности, и налёт золота, появившийся на стеклянных баллонах ламп с кальциево-стронциевыми катодами в процессе испытания.

Кроме того, при рабочей температуре кальциево-стронциевого катода 1300 К имеет место сравнительно высокая скорость испарения никеля, являющегося материалом керны и губки катода, – $8 \cdot 10^{-9}$ г/см²·с. Поэтому применение стронциево-кальциевого катода в высоковольтных долговечных приборах с повышенной электрической прочностью возможно только в лампах с низкотемпературными сетками, охлаждаемыми, в основном, за счёт теплопроводности, и с катодами, материалом керны и губки которых является более высокотемпературный, чем никель-рений [3].

3.6. Бипотенциальные оксидно-никелевые катоды

Для современных высоковольтных электронных приборов с сеточным управлением, к которым предъявляются требования обеспечения высокой электрической прочности, весьма важным является уменьшение температуры сеток до 670-720 К, т.е. до такой температуры, при которой на сетках не растут нитевидные монокристаллы (вискеры), являющиеся источниками автоэлектронной эмиссии и причиной низкой электрической прочности [48]. Эта задача решена с помощью крупноструктурных сеток, охлаждаемых, в основном, за счёт теплопроводности [49,50] и имеющих температуру 670-720 К. В приборах такой конструкции необходимо применение катодов, обеспечивающих высокий коэффициент токопрохождения, т.е. минимальный ток сеток.

Эту задачу решает оксидно-никелевый губчатый катод с чередующимися профильными эмитирующими и плоскими неэмитирующими участками [51]. По конструкции катод выполнен в виде никелевого цилиндра, на внешней боковой поверхности которого параллельно оси расположены чередующиеся прямоугольные пазы, на половину глубины заполненные никелевой губкой, пропитанной двойным эквимолярным карбонатом бария-стронция, – эмитирующие участки, и плоские выступы, покрытые хромом, – неэмитирующие участки (рис. 3.8). Удельный привес двойного карбоната – в 1,5 раза меньше привеса никелевой губки. Рабочая температура катода – 1150 К.

Общий вид нескольких ячеек бипотенциального профильного оксидно-никелевого катода в разрезе представлен на рис. 3.8. В таком катоде оптимальная фокусировка электронных пучков достигается как за счёт профиля эмитирующих участков, так и вследствие наличия контактной разности потенциалов между эмитирующими и неэмитирующими участками, которая достигает 3 эВ (при работе выхода электрона эмитирующих участков 1,6 эВ и неэмитирующих участков – 4,6 эВ). Поэтому катод называется бипотенциальным. В триоде неэмитирующие участки катода находятся под витками сетки. Об оптимальной фокусировке электронных потоков, созданных катодом, свидетельствуют результаты исследования токопрохождения в лучевых триодах с такими катодами – при плотности тока, отбираемого с катода в импульсе до 3,5 А/см² ток сетки практически отсутствует.



Рис. 3.8. Бипотенциальный оксидно-никелевый катод:

а – несколько ячеек в разрезе;

б – расположение ячеек катода относительно сетки и анода триода;

1 – никелевый керн катода;

2 – никелевая губка, пропитанная карбонатом ЩЗМ;

3 – слой хрома – антиэмиссионное покрытие;

4 – сетка;

5 – анод

Стабильность эмиссионных свойств катода при такой плотности тока подтверждена испытаниями на долговечность в течение 2000-3000 ч. За это время ни ток анода в импульсе, ни коэффициент токопрохождения не претерпели изменений и остались на начальном уровне. Это свидетельствует также об эффективности работы антиэмиссионного хромового покрытия на неэмитирующих участках катода. Оптимальная фокусировка электронных пучков в триодах с таким катодом позволила применить эти триоды в режимах регулирования при положительных потенциалах сетки [52,53]. При этом плотность тока, отбираемого с катода, втрое больше плотности тока, отбираемого с катодов со сплошным активным покрытием, применяемых в регулирующих лампах традиционной конструкции.

3.7. Катоды с плотным активным покрытием (пульверизационным)

В настоящее время в промышленности применяются катоды с активным покрытием, изготовленные методом пульверизации. Одним из наиболее простых способов увеличения плотности оксидного покрытия является усовершенствованный и оптимизированный метод пульверизации.

Отличительной особенностью этого метода является увеличенное до 3-4 атмосфер давление распыления активного состава, при котором имеет место сверхзвуковое истечение воздушной струи [54,55]. Покрытия губчатых катодов, на которые нанесён двойной карбонат бария-стронция с помощью усовершенствованного метода пульверизации, характеризуются плотностью 2,0-2,6 г/см³, но количество карбоната, нанесённого на поверхность катода вдвое больше, чем количество никелевой губки. Удельный привес карбонатов 20-22 мг/см²

, а никелевой губки - 10-12 мг/см²

. Такое покрытие является промежуточным между покрытием оксидно-никелевого и обычного оксидного катодов. Сравнение оксидно-никелевого и оксидного катода с плотным пульверизационным покрытием при одинаковой рабочей температуре показывает, что катод с плотным покрытием характеризуется более высокой эмиссионной способностью. Это объясняется большей площадью активного вещества, так как поверхность таких катодов полностью покрыта оксидом.

Катоды с плотным покрытием отличаются и более высокой стабильностью эмиссионных свойств в режиме миллисекундных импульсов [56]. Вместе с тем электрическая прочность этих катодов ниже, чем оксидно-никелевых, так как поверхностный слой катода имеет более низкую электро- и теплопроводность, чем оксидно-никелевый катод, у которого активное покрытие равномерно распределено в порах никелевой губки по всей толщине.

3.8. Катоды с плазменным нанесением активного вещества

Плазменный метод нанесения активного вещества характеризуется тем, что порошок карбоната ЩЗМ вводится в струю плазмы инертного газа (в основном аргона), температура которой достигает 8000-11000 К, разлагается на окись ЩЗМ и углекислый газ, плавится и закрепляется на губке катода, образуя плотное покрытие [57-61]. При изготовлении оксидно-никелевых губчатых катодов таким методом на kern катода предварительно наносится губка из порошка карбонильного никеля с размером частиц 45-70 мкм, который припекается к kernу катода в атмосфере водорода при температуре 1600-1630 К. Толщина слоя губки 150 мкм. Активное вещество – тройной мелкозернистый карбонат $(Ba, Sr, Ca)CO_3$ с размером частиц 1-2 мкм. При плазменном напылении он заполняет поры губки и частично оседает на её поверхности, повторяя рельеф губчатого слоя. С целью увеличения плотности покрытия и его устойчивости к взаимодействию с атмосферным воздухом производится опрессовка покрытого катода при давлении 1,5 т/см². После такого технологического цикла изготовления катода шероховатость покрытия 1-2 мкм, а его плотность 4,2-4,6 г/см³. Степень разложения карбонатов 60-70 %. В связи с высокой химической активностью образовавшихся окислов ЩЗМ, для повышения устойчивости катодов к гидратации при контакте с атмосферным воздухом их закрывают плёнкой из полибутилметакрилата.

В работе [57] показана также возможность получения плазменным методом активных покрытий из металлизированных окислов ЩЗМ при добавлении в порошок исходного карбоната до 5 % мелкодисперсного никеля.

Исследование эмиссионных свойств катодов в электронных приборах показало, что при давлении остаточных газов до $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па они устойчиво работают в режиме постоянного тока при плотности тока до 0,8-1,0 А/см²

при температуре 1070-1100 К в течение 2000 ч и в импульсном режиме (длительность импульса до 1000 мкс и частота следования импульсов 12 Гц) при плотности тока 4 А/см²

[57]. В режиме микросекундных импульсов при длительности импульса 2 мкс, частоте следования 50 Гц и температуре 1170 К достигнута плотность тока 35 А/см²

2

. Скорость испарения активного вещества при этой температуре $5 \cdot 10$

-9

г/см

2

хс [58]. Сравнение скорости испарения активного вещества катода с плазменным нанесением карбонатов ЩЗМ и обычных оксидных катодов показывает, что в период обезгаживания и активирования в процессе откачки скорость испарения Ва, ВаО у плазменных катодов меньше на порядок величины [62]. Оптимизация процесса плазменного нанесения карбонатов на керны катодов ЩЗМ позволила получить однородные покрытия, не более чем на 0,1 эВ отличающиеся по работе выхода от оксидного катода с активным покрытием, нанесённым пульверизацией и с плотностью покрытия 1 г/см³

3

.

Катоды, изготовленные по оптимизированной технологии, применены в высоковольтных приборах с отбором тока в импульсном режиме 10-12 А/см² и устойчивы к многократному воздействию серии электрических разрядов с амплитудой тока до 200 А [63]. Вместе с тем их электрическая прочность ниже, чем у оксидно-никелевых пропитанных катодов, у которых активное вещество заполнило поры никелевой губки, а на поверхности отсутствует специально нанесённый слой оксида. Так, если у катодов с плазменным покрытием критическая напряжённость электрического поля не более 60 кВ/см [57], то у оксидно-никелевых пропитанных катодов она достигает 90-110 кВ/см [15].

3.9. Катоды из металлизированных карбонатов

Стремление к повышению электро- и теплопроводности оксидного катода стимулировало исследования по металлизации карбонатов ЩЗМ.

Ранее применялись различные технологические приемы металлизации оксидного покрытия: механическое перемешивание порошков карбоната и 10 – 15 % никелевого порошка с размером частиц 1 – 3 мкм [64], образование частиц никеля при формиатной металлизации – добавление в карбонат ЩЗМ муравьино-кислого никеля в количестве 3 – 15 % (чистого никеля 0,9 – 5 %) [65]. Однако эти способы не позволили получить однородное активное покрытие. Исследовались и другие способы введения никеля в оксидное покрытие катода, но по тем или иным причинам они не позволили создать покрытие оптимального состава и свойств.

К настоящему времени определились два основных способа металлизации оксидного покрытия:

– осуществлением ионного обмена между частицами карбонатов ЩЗМ и ионами никеля из водного раствора [66, 67];

– осаждением основного карбоната никеля на частицах карбонатов ЩЗМ содой [68].

В связи с большими потерями вводимого металла и обеднением кристаллов тройного карбоната барием, а также невозможностью параметров высоковольтных приборов по электрической прочности [69], что характерно для первого способа металлизации, при внедрении в конкретные приборы предпочтение отдано второму способу, который осуществляется в два этапа:

– осаждение на кристаллы тройного карбоната, диспергированные в водном растворе азотно-кислого никеля, оболочки из карбоната никеля, параметры кристаллической решетки которого наиболее близки карбонатам ЩЗМ;

– термическая обработка полученного материала в водороде для восстановления карбоната никеля до металла.

Определение структуры активного покрытия, изготовленного по второму способу, проведенное с помощью магнитных методов, показало, что на поверхности зерен металлизированного карбоната однородной никелевой пленки нет [70]. Значительная часть никеля собрана в частицы с диаметром $(4 - 15) \cdot 10^{-3}$ мкм. Таким образом, металлизированный оксидный катод на основе карбонатов ЩЗМ, каждый кристалл которого покрывается металлом, является катодом, в покрытие которого введен сверхмелкодисперсный металл, равномерно по нему распределенный. Вид активного покрытия такого оксидно-никелевого пропитанного катода в разрезе показан на рис. 3.9.

Исследования катодов из металлизированных карбонатов, не подвергавшихся предварительной термической обработке в водороде [70], показали, что термическое разложение оболочки NiCO_3 до чистого никеля происходит в вакууме при температуре 1120 К. Это позволяет изготавливать металлизированные катоды на основе карбонатов ЩЗМ, поверхность кристаллов которых покрыта оболочкой NiCO

3
, минуя стадию предварительного восстановления NiCO
3-
в водороде до чистого никеля на кристаллах карбонатов ЩЗМ, т. е. получать никелевую фазу в покрытии катода непосредственно на этапе вакуумной обработки катода, покрытого невосстановленным в водороде карбонатом, в процессе откачки.

Рис. 3.9. Оксидно-никелевый пропитанный губчатый катод на основе металлизированного кар

1 – зерна никелевой губки;

2 – зерна карбоната ЩЗМ;

3 – зерна сверхмелкодисперсного никеля;

4 – kern катода

При этом эмиссионная неоднородность катода, предварительно не подвергавшегося термической обработке в атмосфере водорода, значительно меньше, чем у катода, подвергавшегося такой обработке, и в 1,5 раза меньше, чем у катода на основе неметаллизированного карбоната. Это говорит о том, что никель, сравнительно пассивный к окислам ЩЗМ, находясь в покрытии в высокодисперсном состоянии, выступает как довольно сильный активатор.

Исследование эмиссионных свойств металлизированных карбонатов [71] показало, что работа выхода катода с увеличением содержания никеля до 9 % монотонно возрастает и одновременно растет ее температурный коэффициент. При этом, однако, уменьшается коэффициент эмиссионной неоднородности. При рабочей температуре 1120 К оказывается оптимальным содержание никеля в слое, равное 2 – 2,5 %. Оптимальность здесь определяется тем, что небольшое снижение эмиссионных свойств (на 0,1 эВ по работе выхода) соответствует при заданной рабочей температуре 1120 К почти двойному улучшению однородности эмиссии по поверхности катода. Работа выхода катодов, металлизированных никелем, находится в пределах 1,63 – 1,67 эВ при температуре 1120 К.

Сравнительное исследование электропроводности неметаллизированного и металлизированного оксидных катодов при температуре 1120 К показало, что металлизация оксидного слоя никелем повышает электропроводность в два-три раза соответственно с $(3 - 5) \cdot 10^{-3}$ до 10^{-2} Ом⁻¹·см⁻¹. При пропускании через оксидное покрытие постоянного тока большой плотности (2 А/см

2

) увеличение температуры металлизированного покрытия в 4,5 раза меньше, чем неметаллизированного (соответственно 5 и 23

0

) [72]. Металлизированный губчатый оксидный катод применен в ЛБВ средней мощности [73].

В этом катоде губка из карбонильного никелевого порошка заполнена

металлизированным карбонатом, который также нанесен поверх губки тонким слоем (толщиной 19 – 23 мкм). Удельный привес карбонатного покрытия 14 – 16 мг/см². Сравнительный анализ недокальных характеристик обычного губчатого и металлизированного губчатого оксидно-никелевого катода (рис. 3.10) показывает, что для неметаллизированных катодов рабочая точка (по температуре катода) находится на довольно пологом участке перехода от режима пространственного заряда к режиму насыщения, а для металлизированного катода она расположена далеко в области пространственного заряда.

Довольно крутой излом недокальной характеристики металлизированного катода (малая протяженность участка перехода от режима пространственного заряда к режиму насыщения) указывает на высокую однородность эмиссии по поверхности катода и свидетельствует о возможности снижения рабочей температуры катода до 1100 К. Отбор тока с металлизированного катода в непрерывном режиме достигает 0,5 А/см² и остается стабильным в течение 1000 ч работы прибора [73].

Рис. 3.10. Типичные недокальные характеристики обычного губчатого оксидного катода (1) и м

Применение металлизированного катода в импульсных рентгеновских трубках [69] позволило отбирать с него в импульсном режиме с длительностью импульса 0,5 мкс и минимальной скважностью 6000 при температуре 1070 – 1090 К ток плотностью 10 А/см². Этот металлизированный оксидно-никелевый катод был изготовлен на основе тройного карбоната ЩЗМ с содержанием никеля 1,5±0,2 %. Плотность покрытия катода 2 – 2,2

г/см

3

. Измеренная скорость испарения активного вещества у катодов на основе металлизированного карбоната с содержанием никеля 1,65 % в несколько раз ниже, чем у неметаллизированного оксидно-никелевого губчатого катода. Результаты испытаний показали, что такие катоды могут применяться в импульсных рентгеновских трубках с напряжением анода до 100 – 150 кВ при плотности тока, отбираемого с катода в импульсе, до 10 А/см

2

. Освоены в производстве несколько типов высоковольтных рентгеновских трубок с металлизированным оксидно-никелевым катодом.

4. Прессованные катоды

Дальнейшее усовершенствование оксидно-никелевых катодов, направленное на увеличение электро- и теплопроводности активного покрытия, наряду с упрощением технологии их изготовления, привело к созданию оксидно-никелевых прессованных катодов. Эти катоды представляют собой спрессованную смесь карбонатов ЩЗМ и никелевого порошка. Состав прессованных катодов: никелевый порошок – 70-90 %, порошок карбоната ЩЗМ – 10-30 %. Размеры частиц: карбоната 1-3 мкм, никелевого порошка, главным образом, 3-5 мкм, иногда до 40 мкм. В качестве активаторов применяются различные добавки: 0,4 % В [78], 1 % ZrH₂ [75], 1 % TiH₂, 0,1 % Al [77]. В основном катоды выполнены в виде плоских таблеток, изготовленных прессованием при давлении от 0,5 до 16 т/см

2

[77 - 78]. Давление прессования цилиндрического катода (всего 4 кг/см

2

) ограничено деформацией керна катода [79]. В зарубежной литературе эти катоды называют по предполагаемому принципу работы – пленка бария на никеле – барий-никелевый катод (BN-катод) [75] или по методу изготовления из смеси порошков никеля и карбонатов ЩЗМ – (mélange – смесь) М-катод [74]. Несмотря на различные названия, все эти катоды являются прессованными оксидно-никелевыми катодами, которые после прессования спекаются в атмосфере водорода или в вакууме при температуре до 1370 К. Рабочая температура катодов находится в пределах 1110 – 1340

К. Они в основном предназначены для работы в режиме постоянного тока. Некоторые данные прессованных оксидно-никелевых катодов представлены в табл.4.1.

Таблица 4.1

Рабочая температура, К

Плотность тока, А/см²

Срок службы, ч

Режим отбора тока

Литература

1120 –1170

0,5

5000

Пост.

[78]

1110

1,0

10000 (снижение) тока на 25 %)

Пост.

[78]

1120

0,5

5000

Пост.

[77]

1170

10,0

600

Имп.

[74]

1120

0,5

5000

Пост.

[74]

1270

1,0

5000

Пост.

[75]

1340

3,0

3000

Пост.

[75]

Как видно из этой таблицы, прессованные оксидно-никелевые катоды при плотности постоянного тока $0,5 - 3 \text{ A/cm}^2$ имеют долговечность 3000-10000 ч, снижающуюся с увеличением рабочей температуры и плотности отбираемого тока. По работе в импульсном режиме информация недостаточна - в режиме с длительностью импульса 1 мкс и скважностью 2000 через 600 ч работы испытания были прекращены. Вместе с тем за время испытания при плотности тока 10 A/cm^2 и температуре катода 1170 К величина тока не изменилась по сравнению с его начальным значением [74]. Учитывая это, а также результаты испытания на долговечность при температуре 1170 К в режиме постоянного тока, можно ожидать, что долговечность катода в импульсном режиме будет не менее 1000 ч.

Прессованные оксидно-никелевые катоды обладают высокой устойчивостью против дезактивирования при контакте с воздухом как до начала работы, так и после определенного времени работы и последующего охлаждения до комнатной температуры. Это позволяет использовать их в разборных вакуумных установках, в которых необходимо многократно напускать воздух в вакуумный объем. Поэтому они применены в пушках линейных ускорителей электронов [80 – 82]. Условия работы катодов в этих ускорителях намного тяжелее, чем в остальных электровакуумных приборах, поскольку ускорители являются разборными установками, содержащими большие массы необезгаженного металла.

Рис. 4.1. Зависимость плотности тока в импульсном режиме от анодного напряжения у диода с

$t = 0,2 \text{ мкс}; Q = 10$

6

;

1 – 1120 К; 2 – 1140 К; 3 – 1170 К;

4 – 1200 К; 5 – 1240 К; 6 – 1280 К;

7 – 1325 К

Исследование работоспособности прессованного оксидно-никелевого катода в линейных ускорителях волноводного типа при плотности постоянного тока 1 A/cm^2 и температуре катода $1170\text{-}1270 \text{ K}$ показало, что в этом режиме катод имеет долговечность 1000 ч [82]. В импульсном режиме при длительности импульса $0,2 \text{ мкс}$, скважности 10

6

и температуре катода $1240\text{-}1325 \text{ K}$ достигнута плотность тока 110 A/cm

2

при напряжении 100 кВ (рис. 4.1). Однако данные по долговечности катода в таком режиме отсутствуют. В то же время результаты испытания катода в режиме постоянного тока при плотности тока 2 A/cm

2

свидетельствуют о том, что при температуре 1320 K долговечность катода не превышает 100 ч .

Прессованный оксидно-никелевый катод опробован в качестве эмиттера мощных усилительных клистронов [83]. Его применение позволило при анодном напряжении 300 кВ увеличить выходную мощность клистрона на 40% (до 30 МВт) при неизменных значениях КПД и коэффициента усиления. Измерения плотности тока, отбираемого с катода в зависимости от мощности накала, показали, что у прессованного катода рабочая температура, соответствующая точке перегиба накальной характеристики, составляет 1070 K . При этом плотность тока, отбираемого с катода в импульсе, достигает $5,5 \text{ A/cm}^2$ при обеспечении повышенной электрической прочности и высокой стабильности работы.

Прессованные оксидно-никелевые катоды исследованы и в электронно-лучевых трубках [84] при плотности постоянного тока $1\text{-}1,5 \text{ A/cm}^2$. Катоды состава 66% Ni, 30% тройного мелкозернистого карбоната $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}$

3

и 4% W прессовались при давлении 16 т/см

2

и проработали при плотности тока $1\text{-}1,5 \text{ A/cm}$

2

3000 ч . Оптимальный состав – 70% Ni, 29% $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}$

3

и 1% Al. Катоды этого состава проработали при плотности постоянного тока $1\text{-}1,5 \text{ A/cm}$

2

в течение 2000 ч без изменения параметров. Признано весьма перспективным

применение таких катодов при плотности постоянного тока 1 – 1,5 А/см

²

и рабочих температурах 1110-1140 К, соответствующих рабочим температурам пропитанного оксидно-никелевого катода, изготовленного по традиционной технологии и имеющего достаточно высокую долговечность [20].

Библиографический список

1. Шуппе Г.Н. Вопросы электронных и ионных эмиссий (виды эмиссий). ФОЭТ. Ч. II. Рязань: РРТИ, 1986.
2. Губер Ш. Подогревные катоды для сверхвысокочастотных ламп // Оксидный катод. М.; ИЛ, 1957. С.275 –279.
3. Термоэлектронные катоды / Г.Н. Кудинцева, А.Н. Мельников, А.В. Морозов, Б.П. Никонов. М.; Л.: Энергия, 1966.
4. Никонов Б.П., Оксидный катод. М.: Энергия, 1979.
5. Спивак Г.В., Шишкин Б.Б. Количественные электронно-оптические исследования эффективных термоэммиттеров // Радиотехника и электроника. 1966. Т.11. №10. С.1826 – 1831.
6. Каничева И.Р., Мельникова С.П., Шальнова Л.Г. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов прессованных оксидно-никелевых катодов // Тез. докл. XX всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Т. 2. Киев, 1987. С. 106.
7. Гнучева Н.М., Каничева И.Р. Оже-анализ поверхности прессованного оксидно-никелевого катода при рабочих температурах // Тез. докл. XXI всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Т. 1. Л., 1990. С. 232.
8. Королев С.В., Киселев А.Б. Исследование эмиссионной неоднородности губчатого прессованного оксидного катода // Радиотехника и электроника. 1991. Т. 36. №7. С.1353 – 1361.
9. Фридриков С.А., Мовнин С.М. Физические основы электронной техники. М.: Высшая школа, 1982.
10. Соболев В.Д. Физические основы электронной техники. М.: Высшая школа, 1979.
11. Фоменко В.С., Подчерняева И.А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975.
12. Испарение и эмиссионные свойства губчатого прессованного оксидного катода / Ш.А. Алимов, Н.М. Крылов, В.М. Тартаковский, А.Е. Чернов // Тез. докл. XVIII всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. М.: Наука, 1981. С. 169 – 172.
13. Фогельсон Т.Б., Бреусова Л.Н., Вагин Л.Н. Импульсные водородные тиратроны.

М.: Советское радио, 1974.

14. Оценка механической прочности оксидного покрытия катода / О.В. Коссаковская, М.М. Погорельский, П.В. Пошехонов, В.И. Соловьев // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1976. В 4. С. 95 –98.

15. Зильберман М.М. Исследование искрений губчатых оксидно-никелевых катодов импульсных модуляторных приборов // Труды конференций по электронной технике. Катодная техника. 1968. №4. С. 170 –175.

16. Исследование устойчивости оксидных катодов к электрическому пробую / М.С. Клочков, Ю.К. Молчанов, П.В. Пошехонов и др. // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1977. В 7. С. 116 – 123.

17. Зильберман М.М., Когель М.Л. Электрическая прочность системы магнетрон – импульсная модуляторная лампа // Материалы конференции “Крымико-99”. Севастополь, 1999. С. 104 –106.

18. Зильберман М.М., Когель М.Л. О критической энергии пробоя в импульсных модуляторных приборах с оксидным катодом // Материалы шестой НТК “Вакуумная наука и техника”. Гурзуф, 1999. С. 162 – 165.

19. Зильберман М.М., Когель М.Л. Исследование разрушения оксидно-никелевого губчатого катода при вакуумных пробоях // Тез. докл. X конференции по физике газового разряда. Рязань, 2000. С. 89 –90.

20. Щелкунов Г.П., Зусмановский С.А., Кармазин В.Г. Долговечность мощных клистронов с губчатым оксидным катодом // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1967. В 8. С.167 – 168.

21. Пути повышения надежности катодов модуляторных ламп / Г.А. Востров, А.К. Кнодель, М.А. Чистякова, А.В. Шепсенвол // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1966. В 2. С. 137 –145.

22. К вопросу о пробоях в высоковольтных диодах и триодах с оксидным катодом / П.В. Пошехонов, А.А. Буров, М.М. Зильберман, З.В. Калашникова // Вопросы радиоэлектроники. Сер. Электроника. 1963. № 1. С.92 – 96.

23. Исследование электропрочности высоковольтных модуляторных ламп в период тренировки / М.М. Зильберман, П. В. Пошехонов, О.В. Потемкин, Н.Т. Фокин // Вопросы радиоэлектроники. Сер. Электроника. 1963. № 8. С. 131 – 138.

24. Соколов А.А. Применение сплава никеля в качестве материала керна катода СВЧ диода 6Д13Д // Электронная техника. Сер. 5, Приемно-усилительные лампы. 1970. В. 2(17). С. 81 – 84.

25. Металлы и сплавы для электровакуумных приборов / А.С. Гладков, В.М. Амосов, И.В. Капецкий, А.М. Левин. М.: Энергия, 1969.

26. Красинькова М.В., Мойжес Б.Я., Шкляр А.Г. Электрические и эмиссионные свойства кальциево-стронциевого катода (Ca, Sr) // Радиотехника и электроника. 1966. Т. 11. № 9. С. 1666 – 1673.

27. Эспе В. и Кноль М. Технология электровакуумных материалов. М.; Л.: Оборонгиз, 1939.

28. Предварительная термическая обработка оксидно-никелевого губчатого катода / И.П. Гитман, М.М. Зильберман, З.В. Калашникова, Н.К. Маслихина // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1978. В 3(64). С. 101 – 108.

29. Герман Г., Вагенер С. Оксидный катод. М.; Л.: Гостехиздат, 1949.

30. Исследование возможности создания катодов на основе капсулированных окислов / Г.А. Востров, Б.А. Еникеев, Ю.А. Каторгин и др. // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1967. В 1. С. 131 – 136.
31. Технология изготовления оксидных катодов на основе окислов щелочно-земельных металлов и исследование их свойств / Г.А. Востров, Б.А. Еникеев, Ю.А. Каторгин и др. // Электронная техника. Сер. 16, Генератор, модулятор и рентген. приборы. 1969. В 2. С. 11 – 15.
32. Каторгин Ю.А., Еникеев Б.А. Изучение возможности защиты окислов щелочно-земельных металлов от воздействия атмосферы // Электронная техника. Сер.16. 1969. В 2. С. 3 – 7.
33. Взаимодействие окислов щелочно-земельных металлов с некоторыми органическими растворителями и полимерными связующими / И.П. Гитман, Ю.Д. Семчиков, Б.Г. Кузин, и др. // Труды по химии и химической технологии. Горький, 1969. В 2/23. С. 178 – 182.
34. Гитман И.П., Помазков В.П., Дорджин Г.С., Механохимические превращения полимерных связующих в процессе изготовления оксидных суспензий // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1974. В 6. С. 63 – 68.
35. Семчиков Ю.Д., Гитман И.П., Копылова Н.А. Влияние окислов и карбонатов щелочно-земельных металлов на термический распад сополимера бутилметакрилата с акриловой кислотой // Труды по химии и химической технологии. Горький, 1973. В 1/32. С. 113 –115.
36. Жуков С.А., Ульянов В.А. Камерный способ откачки ЭВП СВЧ // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1974. В 6. С. 17 –20.
37. Исследование электропрочности импульсных модуляторных приборов в течение срока службы / П.В. Пошехонов, М.М. Зильберман, И.А. Зайцев и др. // Вопросы радиоэлектроники. Сер. Электроника. 1963. № 12. С. 55-64.
38. Дзантиев Б.Г., Миллер В.Б., Никонов Б.П. Испарение окислов бария и стронция с оксидного катода // Радиотехника и электроника. 1958. Т. 3. №3. С. 431 – 433.
39. Никонов Б.П., Отмахова Н.Г. Исследование испарения щелочно-земельных окислов // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1971. В 1. С. 117 – 127.
40. Басалаева Н. Я., Савицкая Я. С., Междуведомственный семинар по катодной электронике// Радиотехника и электроника. 1958. Т. 3, № 9, с. 1221
41. Востров Г.А., Чистякова М.А., Шепсенвол А.В. Снижение запыленности электродов ЭВП активным веществом оксидных катодов // Электронная техника. Сер. 16, Генераторн., модуляторн. и рентген. приборы. 1969. В 2. С. 29 – 35.
42. Исследование двухслойных оксидно-никелевых губчатых катодов / И.П. Гитман, М.М. Зильберман, З.В. Калашникова, Н.К. Маслихина // Электронная техника. Сер. 4, Электроракуумные и газоразрядные приборы. 1978. В 5(66). С. 90 – 97.
43. Оксидный катод с заданным распределением компонентов по сечению кристаллов окислов щелочно-земельных металлов / Е.М. Александров, С.Н. Спектор, А.Н. Попов, Р.М. Рыбакова // Электронная техника. Сер. Материалы. 1978. В 5. С. 23 – 27.
44. Исследование сплава NbZr – МК в качестве материала керна оксидно-никелевых губчатых катодов / В.А. Белик, Л.И. Дьякова, М.М. Зильберман и др. // Электронная техника. Сер. 4, Электроракуумные и газоразрядные приборы. 1973. В 10. С. 79 – 82.

45. Исследование губки из сплава никель-цирконий для оксидно-никелевых губчатых катодов / В.А. Белик, М.М. Зильберман, З.В. Калашникова, В.Д. Чигринец // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1975. В 6. С. 74 – 78.

46. Кулешова Т.В., Никонов Б.П. Применение рения в качестве материала керна оксидных катодов // Рений. М.: Наука, 1964. В 2. С. 186 – 191.

47. К вопросу о применении стронциево-кальциевого губчатого катода в импульсных модуляторных приборах / В.И. Григорьева, М.М. Зильберман, З.В. Калашникова, А.Д. Потемкина // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1975. В 4. С. 73 – 75.

48. Пошехонова Т.А., Носов А.А. Исследование микрорельефа поверхностей сеток с целью повышения электрической прочности мощных модуляторных тетродов с оксидным катодом // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1969. В 4. С. 113 – 118.

49. Зильберман М.М. Импульсные модуляторные лампы. Перспективы развития // Электронная промышленность. 1995. № 8. С. 36 – 41.

50. Зильберман М.М., Когель М.Л. Исследование электрической прочности импульсных модуляторных приборов с низкотемпературными сетками // Материалы шестой НТК “Вакуумная наука и техника”. Гурзуф, 1999. С. 159 – 162.

51. Зильберман М.М. Бипотенциальный оксидно-никелевый губчатый катод // Материалы Всероссийского симпозиума по эмиссионной электронике. Рязань, 1996. С. 114 – 115.

52. Зильберман М.М., Когель М.Л. Стабилизированный высоковольтный источник питания // Приборы и техника эксперимента. 1996. № 2. С. 169-170.

53. Зильберман М.М., Когель М.Л. Применение лучевых триодов в качестве регулирующих ламп в высоковольтных стабилизированных источниках питания // Вакуумная и плазменная электроника. Межвуз. сб. научн. тр. Рязань, 1996. С. 89 – 91.

54. Никонов Б.П., Смирнов В.А. Технология нанесения однородных плотных покрытий // Вопросы радиоэлектроники. Сер. Электроника. 1961. № 3. С. 62 – 66.

55. Иосилевич В. Л. Исследование условий образования однородного плотного покрытия на кернах оксидных катодов // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1969. В 4. С. 145 – 155.

56. Зильберман М.М., Потемкина А.Д., Соколовская О.И. Исследование термоэлектронных катодов в режиме миллисекундных импульсов // Труды конференций по эмиссионной технике. Катодная техника. 1968. В 4. С. 176 – 180.

57. Зубов Л.Н., Потапов Ю.А., Смирнов В.А. Технология покрытия губчатых оксидных катодов плазменным методом // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1969. В 12. С. 128 – 135.

58. Нанесение сверхплотных покрытий в низкотемпературной плазме / С.А. Валуйский, А.В. Донской, С.В. Дресвин и др. // Электронная техника. Сер. 16, Генераторн., модуляторн. и рентген. приборы. 1969. В 1. С. 26 – 30.

59. Нанесение эмиссионных покрытий катодов плазменным методом / Л.Н. Зубов, Ю.А. Потапов, В.А. Смирнов, В.А. Шугаев // Электронная промышленность. 1972. № 1. С. 102 – 104.

60. Лясников В.Н., Украинский В.С., Богатырев Г.Ф. Плазменное напыление покрытий в производстве изделий электронной техники. Саратов: СГУ, 1985.
61. Лясников В.Н., Украинский В.С., Филиппов С.А. Плазменное напыление тройного карбоната щелочно-земельных металлов в производстве мощных ЭВП // Электронная промышленность. 1988. № 3. С. 54 – 57.
62. Скорость испарения оксидных катодов, покрытых плазменным методом / В.А. Смирнов, И.Д. Калинина, Л.Н. Зубов и др. // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1973. В 11. С. 67 – 71.
63. Клубникин В.С., Ри Кенхи, Тумин Я.А. Оптимизация процесса плазменного нанесения карбонатов щелочно-земельных металлов на керны катодов ЭВП // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1979. В 4. С. 78 – 83.
64. Пархоменко В.С., Востров Г.С., Чистякова М.А. Оксидный катод с керном из чистого никеля с активирующими присадками в покрытии // Радиотехника и электроника. 1958. Т. 3. № 8. С. 1046 – 1057.
65. Электрическая прочность электровакуумных приборов для блока строчной развертки телевизионных приемников / А.А. Лаврова, В.И. Меттер, М.А. Чистякова, А.В. Шепсенвол // Электронное приборостроение. Л.: Энергия, 1968. В 4. С. 118 – 141.
66. Александров Е.М., Сироткин Г.Д. Оксидный катод на основе химически металлизированного порошка карбоната // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 6. С. 1034 – 1037.
67. Структурные и электрофизические свойства карбонатов и оксидов щелочно-земельных металлов с примесью никеля / Е.М. Александров, Г.П. Козловская, Г.Д. Кротова и др. // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 8. С. 1687 – 1691.
68. Лобова Э.В., Никонов Б.П. Металлизация карбонатов для оксидных катодов // Электронная техника. Сер.1, Электроника СВЧ. 1972. В 7. С. 71 – 81.
69. Лихачева Л.Д., Тумин Я.А. Металлизированный оксидный катод для импульсных рентгеновских трубок // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1979. В 4. С. 60 – 64.
70. Ашкинази Л.А., Гордин В.А., Киселев А.Б. Применение магнитных методов для анализа карбонатов щелочно-земельных металлов, металлизированных никелем // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1972. В 8. С. 106 – 113.
71. Горностаева П.Д., Киселев А.Б., Турсунметов К.А. Эмиссионные свойства металлизированных оксидных катодов // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1972. В 11. С. 66 – 74.
72. Турсунметов К.А., Киселев А.Б. Электрические и тепловые свойства металлизированных покрытий оксидных катодов // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1973. В 2. С. 77 – 82.
73. Шувалова С.Н., Лобова Э.В., Киселев А.Б. Применение металлизированного оксидного катода в ЛБВ средней мощности // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1974. В 10. С. 66 – 73.
74. Нгиен Тьен Ши, Дюссосуа. Спеченный термоэлектронный катод // Оксидный катод. М.: ИЛ, 1957. С. 361 – 367.
75. Новый диффузионный катод / Бек, Брисбейн, Катинг, Кинг // Оксидный катод. М.: ИЛ, 1957. С. 368 – 376.

76. Юзан. Термоэлектронные свойства катодов, спеченных на основе металла и щелочно-земельных окислов // Оксидный катод. М.: ИЛ, 1957. С. 350 – 355.
77. Мак–Нейр Д., Линч Р., Хенни Н. Прессованные термокатоды // Эффективные термокатоды. В 1, М.; Л.: Госэнергоиздат, 1958. С. 265- 267.
78. Фейн Р. В. Спеченный никелевый матричный катод // Эффективные термокатоды. В. III. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1961. С. 422 – 429.
79. Экслер. Прессованные цилиндрические оксидно-никелевые катоды // Техника электронных ламп. М.: ИЛ, 1963. С. 259 – 264.
80. Рыбас К.П., Павлов В.К., Бабин Г.А. Катоды, применяемые в пушках линейных ускорителей // Приборы и техника эксперимента. 1971. № 1. С. 46 – 48.
81. Рыбас К.П., Павлов В.К., Телепаев В.Н. Применение прессованных губчатых оксидно-никелевых катодов для получения интенсивных электронных пучков // Приборы и техника эксперимента. 1971. № 2. С. 33 –35.
82. Рыбас К.П., Павлов В. К., Телепаев В.Н. Прессованный губчатый оксидно-никелевый катод // Приборы и техника эксперимента. 1973. № 6. С. 121 – 123.
83. Применение прессованных оксидно-никелевых катодов в мощных усилительных клистронах / А.Н. Довбня, А.Н. Мартынов, В.К. Павлов и др. // Электронная техника. Сер. 1, Электроника СВЧ. 1981. В 11(335). С. 31 – 33.
84. Худзий К.П., Петрушко Е.Л. Исследование прессованных оксидно-никелевых катодов для ЭЛТ // Электронная техника. Сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы. 1980. В 4(81). С. 30 – 31.