

УДК 621.385.032, 621.385.69

МЕТАЛЛОПОРИСТЫЙ КАТОД, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ НАНОУГЛЕРОДОМ

Т.М. Крачковская^{1,2}, Л.А. Мельников¹, Г.В. Сахаджи²,

А.Н. Пономарев³, А.С. Емельянов^{1,2}

¹ Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
410054, г. Саратов, ул. Политехническая 77

² АО «НПП «Алмаз», 410033, Саратов, ул. Панфилова, 1

³ ЗАО «НТЦ Прикладные нанотехнологии», 190020, Санкт-Петербург,
ул. Циолковского, д.11

Статья поступила в редакцию 17 ноября 2017 г.

Аннотация. Для изготовления металлопористого катода впервые применяется наноуглеродный материал (Углерон® и Астралены®). Его внедрение в матрицу МПК может изменить механизм и скорость протекания трехфазных реакций образования активных элементов и кислорода и, тем самым, улучшить его эмиссионные свойства. Новая технология изготовления МПК направлена на решение проблемы повышения долговечности электровакуумных приборов - более 100000 часов. Изготовлены макеты с применением Астраленов® и Углерона® в губке и эмиссионном веществе. Макет с применением Углерона® в эмиссионном веществе проходит испытания на долговечность и на сегодняшний день имеет наработку 40000 ч. Макет с применением Астраленов® и Углерона® в губке и эмиссионном веществе соответственно проходит испытания на максимальный токоотбор. На сегодняшний день показывает результаты работы, сравнимые с типовым катодом, но с учетом предположения, что у катодов с Астраленами® и Углероном® скорость испарения активного вещества ниже, прогнозируется большая долговечность, чем у типового при той же эмиссионной способности.

Ключевые слова: металлопористые катоды, наноуглеродные материалы, эмиссия, долговечность.

Abstract. Nanocarbon particles (Ugleron® and Astralens®) used of the first for metal porous cathode (MPC) production. Although it can be assumed that its

implementation in the MPC matrix can change the mechanism and rate of occurrence of three-phase reactions of formation of active elements and oxygen and, thereby, can improve its emission properties. Models with the use of Ugleron® and Astralens® in a sponge and emission substance are manufactured. Layout using Ugleron® in the emission substance is tested for durability and currently has an operating time of 40,000 hours. A model with the use of Astralens® and Ugleron® in a sponge and emission substance, respectively, is tested for maximum current density. To date it shows results comparable to the standard cathode. But there is a suggestion that cathodes with Astralens® and Ugleron® have an evaporation rate of the active substance lower, longer durability is predicted than for the standard cathode at the same emissivity.

Key words: metal porous cathode, nanocarbon particles, emission, durability.

1. Введение

Углеродные нанокластеры в настоящее время находят все более широкое применение в реальной технике. Благодаря своим свойствам, они способны изменять известные характеристики других материалов, позволяя достигать желаемых параметров в приборах. К таким приборам относятся в том числе СВЧ устройства, в частности, лампы бегущей волны (ЛБВ).

К числу требований к широкополосным усилителям в радиоаппаратуре, применяемой в системах космической связи и навигации, таким как ЛБВ, относятся повышение надежности и долговечности, а также снижение времени готовности. Кроме прочего, указанные параметры можно улучшить, усовершенствовав характеристики источника электронов, применяемого в ЭВП СВЧ. В настоящее время применяется два вида эмиттеров: термоэмиссионный, вторично-эмиссионный. В лампах бегущей волны используют в основном термоэмиссионные катоды. Но в тоже время следует отметить попытки создать для ЛБВ, главным образом для миниатюрных ЛБВ в мм- и терагерцовом диапазоне с мгновенным временем готовности, катоды на основе автоэмиссии (холодные катоды) [1].

Из литературы известно, что на сегодняшний день наноуглеродный материал считается наиболее перспективным для использования в автоэмиссионных катодах [2-5], а для термоэмиссионных металлопористых катодов (МПК) его применение не исследовалось [6].

Актуальной задачей является исследование модификации МПК наноуглеродными частицами в составе активного вещества и губки.

2. Изготовление и испытания МПК с добавкой наноуглеродных частиц

I. Для модификации активного вещества выбран сульфоддукт нанокластеров углерода (Углерона®).

Известно, что в качестве активного вещества в МПК используется Ва-Са алюминаты с соотношением ВаО, СаО и Al_2O_3 : 5:3:2, 4:1:1, 6:2:1 и др. [7]. В исследовании используется алюминат, имеющий соотношения: СаО-4,9%, ВаО-76,6%, Al_2O_3 -18,3%, в процессе его приготовления добавлен водный раствор сульфоддукта нанокластеров углерода (Углерона®) с концентрацией 6 г/л. Для достижения полного растворения нанокластеров углерода в дисстилизованной воде применялся трехкратный цикл ультразвуковой обработки. Далее приготовление активного вещества проводилось по типовой технологии [8]. После перемешивания всех веществ на мельнице в отличие от типового чисто белого цвета получился раствор бежевого оттенка (рис.1).



Рис. 1. Активное вещество с добавкой Углерона® после перемешивания КОМПОНЕНТОВ.

Пропитка проводилась по типовой технологии. Сначала был проведен предварительный очистительный отжиг, после произведены геометрические и массовые замеры дисков. Поскольку процент пропитки оказался в рамках базовой технологии и выше среднего, проведено дальнейшее испытание полученных катодов в диодах. Предварительно все катоды прошли операцию вакуумного отжига, далее второй и третий катод прошли также операцию глубокого ионного травления эмиссионной поверхности, а на третий было нанесено ионно-плазменное покрытие состава Os-Ir-Al.

Далее с катодами были собраны диоды и проведены испытания на предмет определения характеристической температуры T_x и анализа годности состава пропитки по существующей методике. Под характеристической температурой понимается температура катода, при которой режим работы катода меняется с режима ограничения пространственным зарядом на режим с температурным ограничением. Соответственно, для наиболее эмиссионно-активных катодов изменение режима происходит при достаточно низких температурах. Результаты испытаний показали, что все характеристические температуры находятся в допустимых пределах и состав пригоден для дальнейших испытаний. Лучшие характеристики из трех экспериментальных показал макет с катодом, прошедшим операции вакуумного отжига, глубокого ионного травления и ионно-плазменного покрытия. У него 20% - ый спад тока катода I_K наступает при температуре катода равной $900^\circ\text{C}_{\text{ярк.}}$, что удовлетворяет предъявляемым требованиям к МПК.

Поэтому данный макет был выбран для испытаний на долговечность. Для сравнения характеристик одновременно с ним решено поставить на испытания аналогичный макет с типовым катодом.

Испытания проводятся по программе ускоренных испытаний на эмиссионную долговечность МПК по существующей методике. Расчет коэффициента ускорения проводится по формуле:

$$D_{\text{раб.}} = D_{\text{исп.}} \cdot 4^{(T_{\text{исп.}} - T_{\text{раб.}})/50},$$

где $D_{раб.}$ – ресурсная долговечность катода при $T_{раб.}$, ч.; $D_{исп.}$ – долговечность катода при $T_{исп.}$, ч.; $T_{раб.}$ – рабочая температура катода, °C_{ярк.}; $T_{исп.}$ – температура катода при испытаниях, °C_{ярк.}.

Контроль изменения эмиссионной способности проводится через каждые $D_{раб.} = 500$ ч. ($D_{исп.} = 31,25$ ч.). На время подготовки статьи время испытаний превысило 2000 часов, что в пересчете соответствует 40000 часов ресурсной долговечности. Семейство накатных характеристик диода с Углероном® и диода с типовым катодом при $D_{исп.}$ от 0 до 2000 часов представлено на рис. 2 и 3 соответственно. Для стандартного МПК ранее рассчитанная ресурсная долговечность составляет 50000 часов.

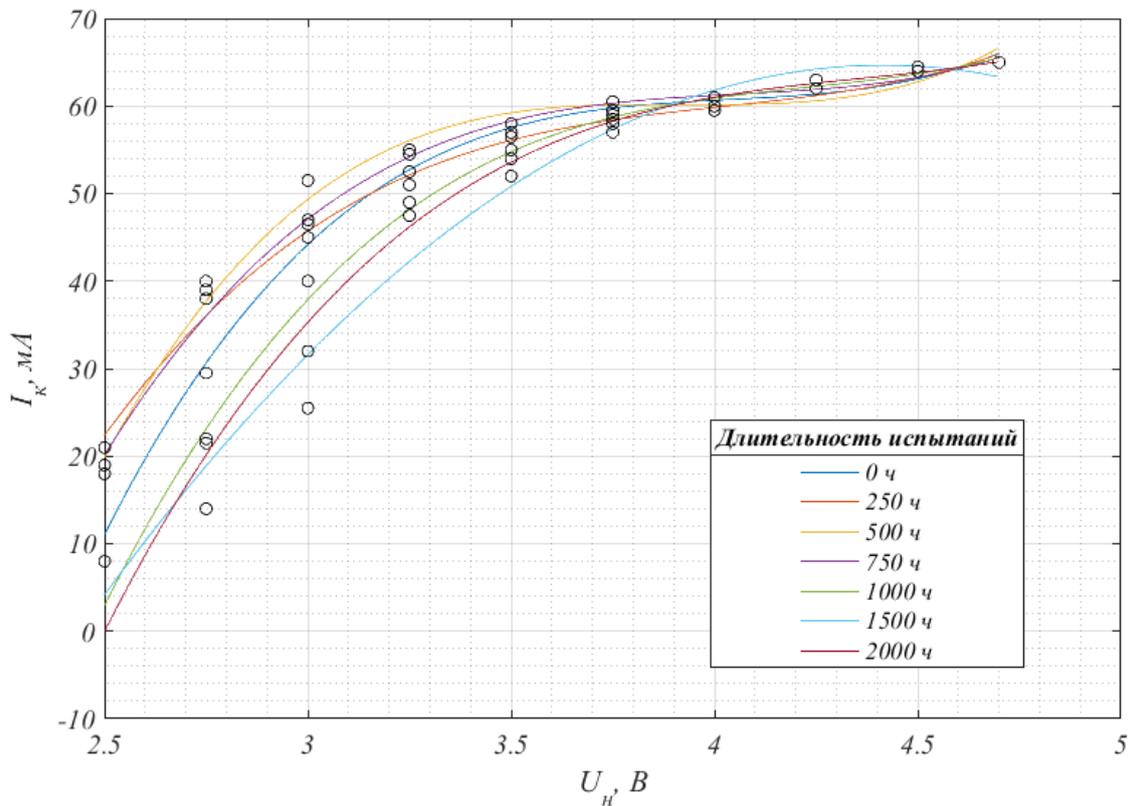


Рис. 2. Семейство накатных характеристик диода с МПК с Углероном® во времени.

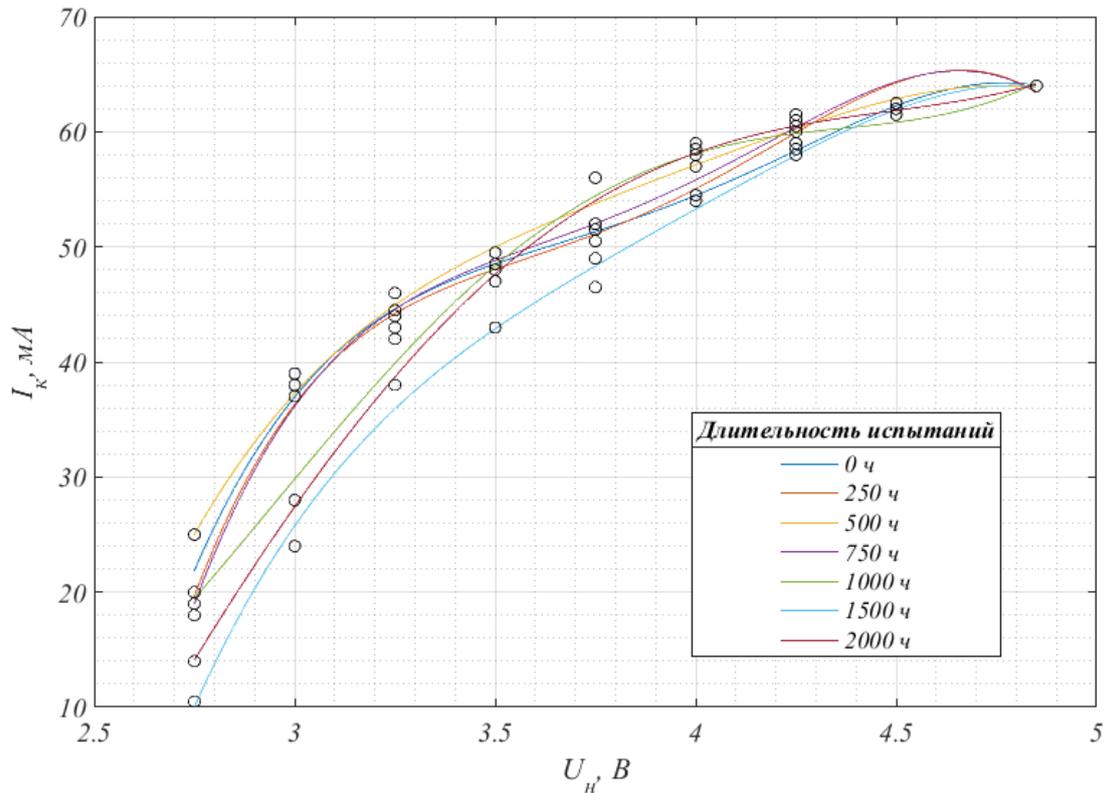


Рис. 3. Семейство накаливающих характеристик диода с типовым МПК во времени.

Из графиков видно, что температурный запас у катода с добавкой Углерона® в активное вещество сохраняется на 50°С выше, чем у типового катода, как и при первоначальном замере, что говорит о потенциально большей его долговечности.

II. Для модификации металлической губки МПК выбраны полиэдральные наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы Астралены® [9].

Смесь для приготовления тугоплавкой матрицы имеет в своем составе в основном вольфрамовый порошок. Для первого прессования был взят вольфрамовый порошок фракции А с 20% добавки Астраленов® и давления прессования 3,2 кг/см². Для улучшения сцепления добавили вольфрамовый порошок фракции Б, т.к. данные частицы устойчивы к прессованию, давление прессования увеличили до 6 кг/см², результат прессования отрицательный. За основу матрицы выбран только вольфрамовый порошок фракции Б, предварительно отожженный, количество Астраленов® понижалось до тех пор,

пока заготовка не спрессуется. Перед прессованием смесь предварительно растерли пестиком. Положительный результат прессования получился при проценте Астраленов® в спрессованной заготовке 0,5% масс; полученная смесь прессуется под давлением свыше $7,4 \text{ кг/см}^2$. Затем диски пропитали активным веществом с добавкой Углерона®, описанным выше в п.І, привес активного вещества получился примерно в 2 раза меньше, чем у типового катода, после чего изготовили МПК по стандартной технологии. Следом, также как и в первом случае, провели поочередно процесс вакуумного отжига, далее второй катод прошел также операцию глубокого ионного травления эмиссионной поверхности, а на третий было нанесено ионно-плазменное покрытие состава Os-Ir-Al.

Далее с катодами также были собраны диоды и проведены испытания на предмет определения характеристической температуры и анализа годности состава, а также в сравнении со штатным образцом с ионно-плазменным покрытием состава Os-Ir-Al.

По результатам замеров все диоды удовлетворяют критериям годности, предъявляемым к МПК. Так для катода, прошедшего процесс вакуумного отжига, $T_x = 984^\circ\text{C}_{\text{ярк.}}$ при норме менее $1000^\circ\text{C}_{\text{ярк.}}$, для катода, прошедшего процесс вакуумного отжига и операцию глубокого ионного травления эмиссионной поверхности, $T_x = 992^\circ\text{C}_{\text{ярк.}}$ при норме менее $1000^\circ\text{C}_{\text{ярк.}}$, для катода, прошедшего все три операции, включая ионно-плазменное покрытие состава Os-Ir-Al, характеристическая температура также не превышает установленной нормы и составляет $892^\circ\text{C}_{\text{ярк.}}$ при норме менее $900^\circ\text{C}_{\text{ярк.}}$.

Для дальнейших испытаний был выбран диод с модифицированным катодом, прошедший операции вакуумного отжига, глубокого ионного травления и покрытия Os-Ir-Al и для сравнения диод с типовым катодом. Результаты замеров вольтамперных характеристик (ВАХ) в непрерывном режиме в диапазоне температур катода 1150-750 °С приведены на рис.4 и 5 соответственно.

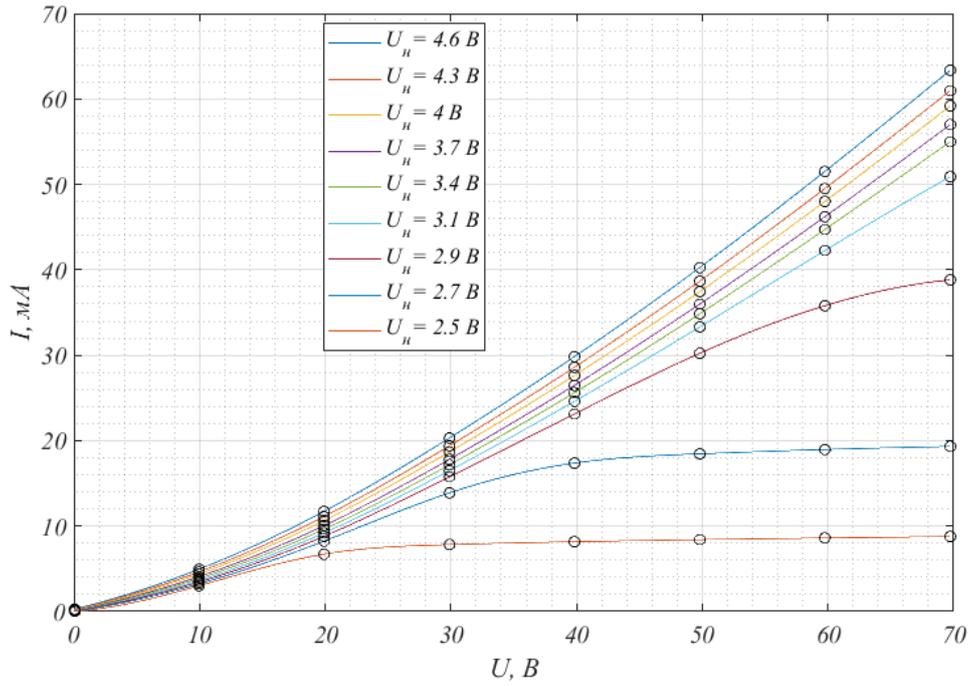


Рис. 4. ВАХ диода с типовым МПК.

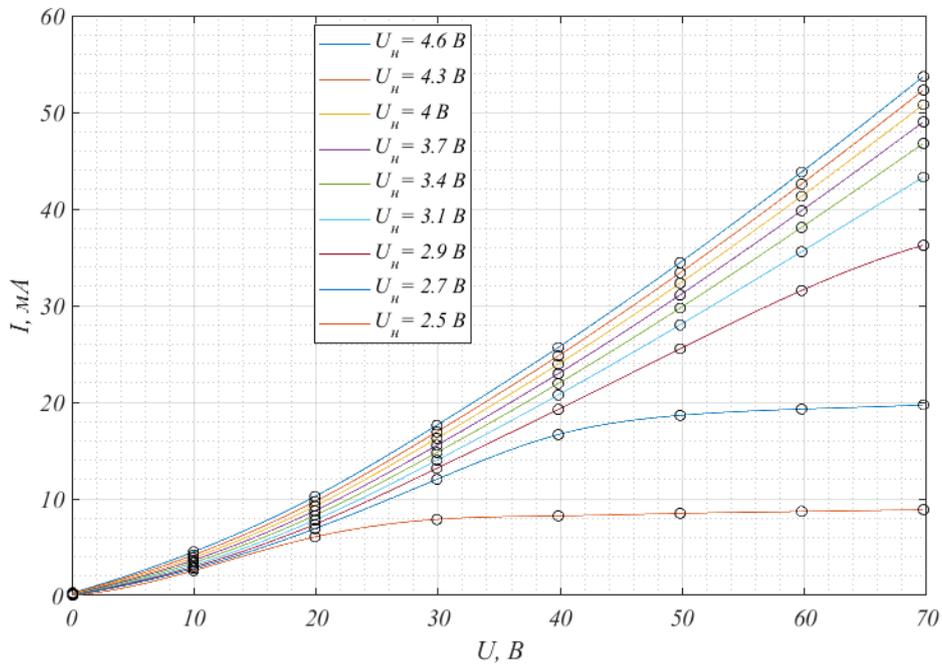


Рис. 5. ВАХ диода с МПК с Астраленами® и Углероном®.

Из графиков видно, что диод с Астраленами® и Углероном® в заданном режиме работает сравнимо с типовым.

Далее снимались накальные характеристики при различном токоотборе с контролем давления с помощью встроенного ПМИ-2. Во время всех замеров в обоих макетах давление составляло $(7 \div 8) \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Эмиссионные характеристики катодов в макетах представлены на рис. 6 и 7.

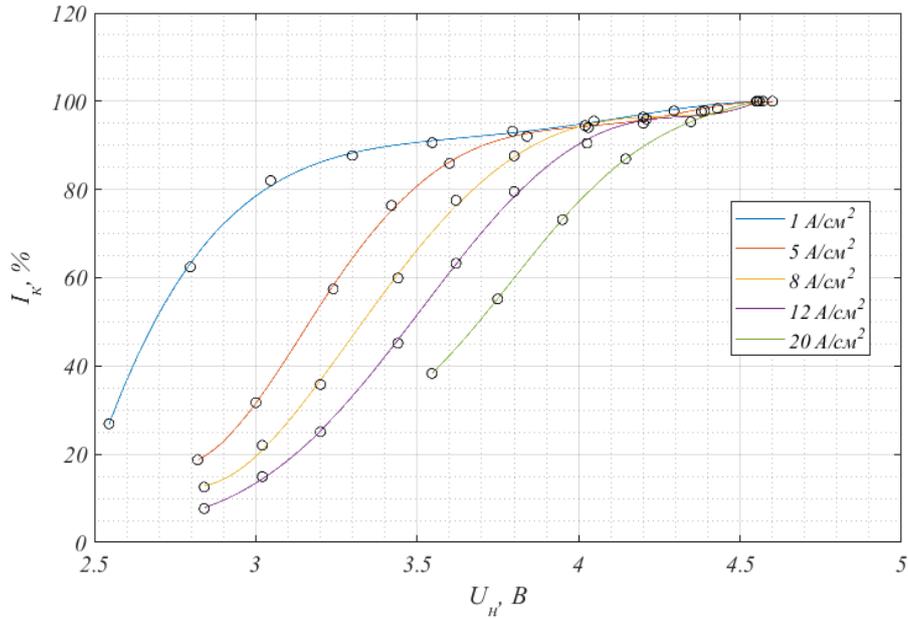


Рис. 6. Семейство накальных характеристик диода с типовым МПК.

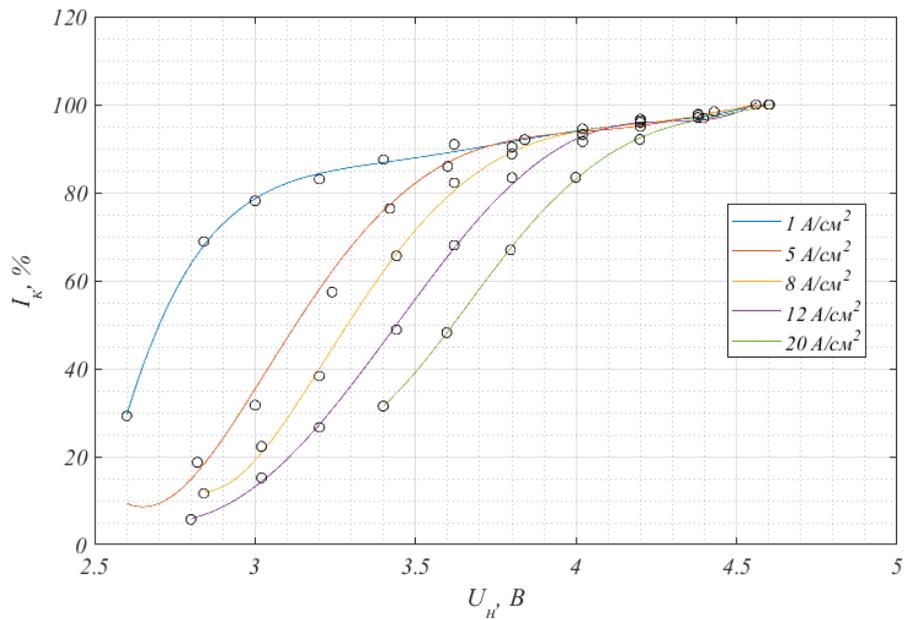


Рис. 7. Семейство накальных характеристик диода с МПК с Астраленами® и Углроном®.

Из графиков следует, что на малых плотностях штатный диод и диод с Астраленами® и Углероном® показывают практически одинаковую эмиссионную способность. С учетом большего температурного запаса, у катодов с Астраленами® и Углероном® прогнозируется большая долговечность, чем у типового при той же эмиссионной способности. В настоящее время диод с Астраленами® и Углероном® проходит данные испытания.

3. Заключение

На данном этапе можно сделать вывод о том, что Астралены® и Углерон® не образуют соединений углерода CO_2 , которые бы отравляли МПК, как показано литературе [8, 10]. Более того, введение в состав активного вещества катода добавки Углерона® увеличивает температурный запас МПК. Возможной причиной этого является снижение скорости испарения активного вещества с катода, что напрямую влияет на его долговечность. Поэтому задачей следующего эксперимента является исследование скорости испарения активного вещества с МПК модифицированных Астраленами® и Углероном®.

Литература

1. Whaley D.R. 100W Operation of a Cold Cathode TWT // IEEE Trans. On Electron Dev., 2009, V.56, №5, pp. 896-905.
2. Гуляев Ю.В., Жуков Н.Д., Бушуев Н.А. Углеродные нанотрубки и нанокластеры для построения новых устройств микро- и нанoeлектроники // материалы науч.-техн. конф., посвящ. 50-летию ФГУП «НПП «Алмаз» «Электронные приборы и устройства СВЧ» - Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 2007, с.3-13.
3. Апин М.П., Бушуев Н.А., Бурцев А.А. Технология автоэмиссионных катодов на основе углеродных нанотрубок с высокой плотностью тока для усилителей терагерцового диапазона // материалы науч.-техн. конф., посвящ. 55-летию ОАО «НПП «Алмаз» «Электронные приборы и устройства СВЧ» - Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 2012, с.61-63.

4. Фурсей, Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А., Яфясов А.М., Павлов Б.С., Божевольнов В.Б. Автоэлектронная и взрывная эмиссия из графеноподобных структур // Журнал технической физики, 2013, том 83, вып.6, с. 71-77.

5. Kim H.J., Choi J.J., Han J.-H., Park J.H., Yoo J.-B. Design and Field Emission Test of Carbon Nanotube Pasted cathodes for Traveling-Wave Tube Applications // IEEE Trans. on Electron Dev., 2006, V.53, №11, p. 26-74.

6. Бушуев, Н.А., Сахаджи Г.В., Крачковская Т.М., Журавлев С.Д. Современные источники электронной эмиссии для ламп бегущей волны миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов // Успехи современной науки, 2016, №10, том 2, с. 126-139.

7. Гилмор А.С., - мл. Лампы с бегущей волной, пер. с англ. А.Г. Кудряшова; под ред. Н.А. Бушуева – М.: Техносфера, 2013, 616 с.

8. Кудинцева Г.А., Мельников А.И., Морозов А.В., Никонов Б.П. Термоэлектронные катоды.- М.: Энергия, 1966, 366 с.

9. Крачковская Т.М., Сахаджи Г.В., Сторублев А.В., Пономарев А.Н. Металлопористый катод и способ его изготовления // Заявка №2017122701 Рос. Федерация: МПК H01J9/04. заявитель АО «НПП «Алмаз»; приоритет 27.06.2017.

10. Ворожейкин, В.Г., Набоков Ю.И., Козлов В.И., Андреев А.А. Устойчивость к отравлению металлопористых катодов // Электронная техника, сер. 1, Электроника СВЧ, 1975, №11, с.56-58.

Ссылка на статью:

Т. М. Крачковская, Л. А. Мельников, Г. В. Сахаджи, А. Н. Пономарев, А. С. Емельянов. Металлопористый катод, модифицированный нанокремнеземом. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №11. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov17/16/text.pdf>