УДК 621.385

ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ЭМИССИОННЫХ ПОКРЫТИЙ КАТОДОВ

В. И. Иванов

Московский государственный институт радиотехники,
электроники, автоматики – Технический университет, Москва, Россия

Рассмотрены физические процессы, протекающие в катодных материалах при воздействии ионизирующих излучений. Приведены экспериментальные результаты по влиянию ионизирующих излучений на технологические процессы формирования эмиссионных покрытий различных типов катодов электровакуумных приборов.

Первые исследования радиационной стойкости электровакуумных приборов (ЭВП) показали, что катоды изменяют свои характеристики [1]. Авторскими свидетельствами [2, 3] предложено использовать ионизирующие излучения (ИИ) в производстве катодов ЭВП. Несмотря на ряд появившихся работ, до сих пор не изучена физическая модель влияния ИИ на катодные материалы и характеристики катодов, что не позволяет создать оптимальный технологический процесс производства последних.

Наиболее распространенный тип катодов ЭВП — оксидный катод (ОК). При формировании эмитирующего оксидного покрытия выделяют две основные физико-химические реакции [4, 5]:

термическое разложение карбонатов ЩЗМ:

$$(Ba, Sr, Ca)CO_3 \longrightarrow (Ba, Sr, Ca)O + CO_2\uparrow;$$

удаление некоторой доли кислорода из оксида:

$$(Ba, Sr, Ca)O \rightarrow (Ba, Sr, Ca)O_{(1-x)} + \frac{x}{2} O_2 + X\ V_0.$$

Первая реакция составляет основу вакуумно-термического процесса обезгаживания. Существуют следующие его стадии [6] (рис. 1):

I — предварительное разложение (десорбция). Происходит выделение примесей и частичное разложение приповерхностных слоев;

II — "индукционный" период. Разложение практически отсутствует. На поверхности карбоната накапливаются зародыши новой фазы (оксида);

III — ускорение разложения. Интенсивный рост зародышей новой фазы;

IV — замедление разложения. Связано со взаимным ограничением зародышей.

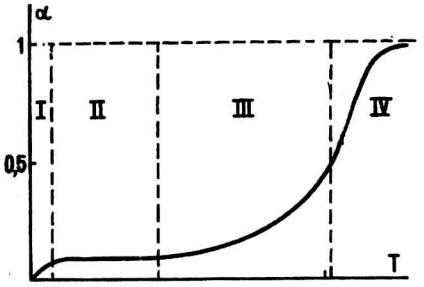

Рис. 1. Обобщенная кривая разложения карбонатов:
I — предварительное разложение; II — индукционный период; III — ускоренное разложение; IV — завершение разложения; T — температура; α — степень разложения

Вторая реакция обеспечивает оптимальные эмиссионные свойства и происходит во время технологического процесса термоактивирования. Выделяющийся кислород удаляется, образующиеся вакансии кислорода концентрируются у поверхности оксидного покрытия, образуя слой с высокой проводимостью. Основным донором при этом является барий.

Методом термогравиметрии исследовалось влияние облучения электронами с $E = 4$ МэВ и гамма-излучением с $E = 1{,}2$ МэВ на кинетику процесса разложения карбоната бария ($BaCO_3$). Исследования проводились на комплексе для термического анализа "Setaram" (Франция). Облучение образцов электронами проводилось на ускорителе типа "Электроника ЭЛУ-1-5" с интенсивностью 10^{12} см$^{-2}\cdot$ с$^{-1}$ до доз $(1—4{,}5)\cdot 10^{16}$ см$^{-2}$. Температура образцов при облучении не превышала 50 °С. Гамма-излучением образцы облучались на изотопном кобальтовом источнике типа (КУ-100) до дозы 10^7 Р.

Результаты обезгаживания $BaCO_3$ приведены в табл. 1.

Результаты исследований показали сокращение длительности процесса разложения на всех стадиях. На стадии десорбции выделение газов из облученных образцов возросло в 2—2,5 раза. Сокращение индукционного периода составило 20—25 мин (40 %), а полное сокращение времени обезгаживания — 30—40 мин. Так как разложение проходило при непрерывном нагреве, сокращению длительности обезгаживания соответствовало уменьшение температур процесса обезгаживания. Оно составило 75—120 °С.

Таким образом, облучение интенсифицирует процесс обезгаживания карбонатов, что приводит к уменьшению длительности и температуры процесса.

Модель влияния облучения на процесс термического разложения карбонатов ЩЗМ можно представить следующим образом.

Таблица 1

Обезгаживание карбоната бария

Стадия	Тип излучения, доза, эл/см^2 (Р)	Обезгаживание									
		Разложение									
		десорбция		индукционный период							
		температура завершения, °С	убыль веса, %	температура завершения, °С	длительность, мин	температура завершения, °С	длительность, мин	убыль веса, %	температура завершения, °С	длительность, мин	убыль веса, %
I	Не облучен	600	0,43	1101	57	1336	103	10,7	1510	145	22,9
II	Электроны, $1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$	550	1,15	1054	38	1268	84	11,5	1390	111	22,0
III	Электроны, $4{,}5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$	550	0,85	1041	32	1280	72	10,2	1440	107	22,7
IV	Гамма-излучение, 10 Р	550	0,85	1039	35	1265	81	11,0	1430	115	23,5

При облучении карбоната часть связей кристаллической решетки разрывается, и карбонат на поверхности реагирует с водой воздуха, образуя гидрокарбонат:

$$MeCO_3 \xrightarrow{\bar{e},\ \gamma} MeO\cdot CO_2^* + X\cdot H_2O \rightarrow MeO(CO_2)_{(1-x)}\cdot (H_2O)_x + X\cdot CO_2\uparrow$$

При нагреве гидрокарбоната молекулы воды покидают кристаллическую решетку значительно легче и при более низких температурах (~700 °С) по сравнению с температурами обезгаживания.

У поверхности карбоната остается слой с недостатком углекислого газа — структура с элементами оксида, которая служит зародышем оксидной фазы:

$$MeO\cdot (CO_2)_{(1-x)}\cdot (H_2O)_x \rightarrow MeO(CO_2)_{(1-x)} + X\cdot H_2O\uparrow$$

Имеющийся на поверхности оксид катализирует разложение, а сам играет роль зародышей. При этом необходимые энергетические затраты для разложения поверхностного слоя значительно уменьшаются.

Исследования влияния облучения электронами ($E = 3$ МэВ, доза 10^{16} см$^{-2}$) на структурные изменения $BaCO_3$ и $SrCO_3$, проведенные на дифрактометре САРД 1—2 "Enraf Nonius" (Голландия), показали:

в спектрах образцов $BaCO_3$ наблюдаются фазовые переходы аргонит — витерит — кальцит;

после процесса дегидратации, происходящего в образцах $BaCO_3$ до 700 °С, наблюдается накопление BaO, причем появление линии спектра BaO в облученном образце наблюдается раньше, однако скорость накопления BaO с повышением температуры замедляется.

Увеличение параметров кристаллической решетки облученных карбонатов может быть объяснено влиянием на решетку гидроксидионов, вносимых в карбонат при облучении (с образованием гидрокарбоната).

Обнаруженная при температуре 700 К BaO в образце облученного $BaCO_3$ подтверждает гипотезу о выделении на его поверхности дополнительных зародышей в результате разложения гидрокарбоната.

Данные результаты показывают, что ионизирующие излучения могут быть использованы в технологических процессах производства оксидных катодов и, в частности, во время процесса обезгаживания, при котором формируются такие характеристики оксидного покрытия, как плотность, размер и химический состав зерен.

Уменьшение температур, при которых происходит разложение, сближает температурные интервалы разложения $BaCO_3$ и $SrCO_3$ и облегчает формирование более гомогенного по составу покрытия. Известно, что гомогенизация покрытия увеличивает как плотность тока катода, так и срок его службы, улучшает его частотные характеристики [7].

Стандартизация размера зерен, гомогенизация состава оксидного покрытия обеспечивают большую повторяемость характеристик катодов.

Уменьшение температуры и длительности процесса обезгаживания ведут к сокращению потерь эмиссионно-активного вещества (бария) за счет испарения, что должно привести к увеличению срока службы катода.

В целях разработки технологического процесса производства катодов с использованием ИИ изучалось влияние последнего на технологические процессы формирования эмиссионных покрытий (термовакуумную обработку, активировку, тренировку) различных типов ОК ЭВП.

Губчатые оксидно-никелевые термокатоды. Эмиссионное покрытие оксидно-никелевого катода состоит из тройного карбоната состава: $BaCO_3$ — 50—55 %; $SrCO_3$ — 40—45 %; $CaCO_3$ — 5—8 %.

Катоды облучались в вакууме не хуже $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па электронами с энергией 3—5 МэВ, интенсивностью $2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2} \cdot$с$^{-1}$, дозой $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$.

Усредненные (по пяти катодам) характеристики процессов обезгаживания и активирования катодов приведены на рис. 2. Получено, что в облученных катодах технологические термовакуумные процессы проходят значительно интенсивнее при бурном газоотделении, время полного цикла термовакуумной обработки сократилось в среднем на 10 ч со значительно лучшим предельным вакуумом.

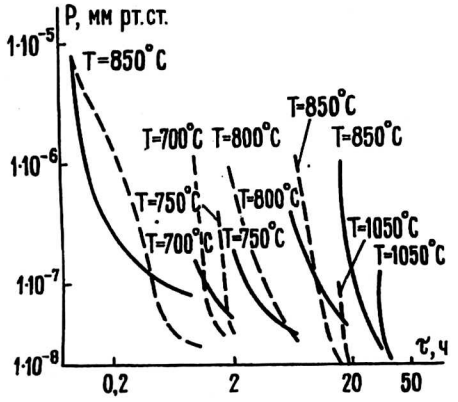

Рис. 2. Усредненные характеристики процессов термообезгаживания и термоактивирования ОК:
- - - - — облученные катоды; ——- — необлученные катоды; τ — время; P — степень разрежения

На рис. 3, а приведены вольт-амперные характеристики катодов в процессе тренировки токоотбором. Получено, что у облученных катодов процесс тренировки токоотбором протекает интенсивнее и насыщение наступает раньше, а величина эмиссионного тока в конце процесса тренировки на 20 % больше.

На рис. 3, б приведено изменение тока эмиссии катодов в зависимости от времени тренировки токоотбором. На контрольных катодах максимальный ток эмиссии (100 мА) достигается через 70 ч, а на облученных катодах (125 мА) — через 22 ч.

Слоисто-монолитные (СМ) термокатоды. Относятся к разновидности оксидных катодов. Эмитирующее (оксидное) покрытие на базе двойных или тройных карбонатов ЩЗМ и слой никелевого сплава наносятся на керн методом термического или электронно-лучевого напыления, в процессе которого происходит разложение карбонатов в оксиды.

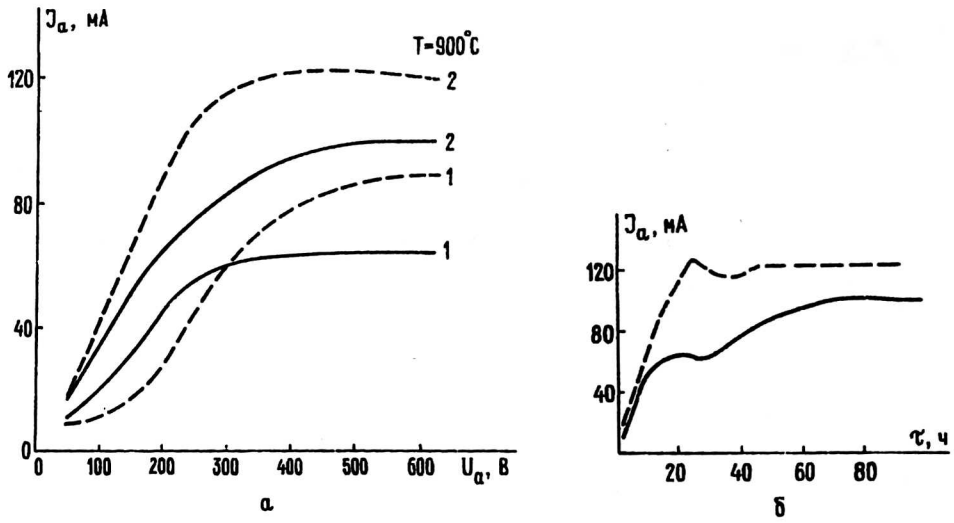

Рис. 3. Вольт-амперные характеристики ОК при температуре керна 900 °С (а): 1 — после 15 ч тренировки токоотбором; 2 — после 70 ч тренировки токоотбором; ——— — необлученный катод; - - - - - - - — облученный катод; зависимость тока эмиссии ОК от времени тренировки токоотбором (б) при $T = 900$ °С и $U_a = 600$ В: ——— — необлученный катод; - - - — облученный катод

Исследовалось влияние облучения электронами оксидного покрытия (Ba, Sr, Ca) на кинетику реакции удаления некоторой доли кислорода из оксида, которая определяет протекание технологического процесса термоактивирования.

Оксидные покрытия СМ катодов облучались электронами с энергией 3 МэВ, интенсивностью 10^{12} см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$, дозами $(1—4)\cdot10^{16}$ см$^{-2}$. Изучалось воздействие облучения на кинетику процессов термического обезгаживания (рис. 4, а), термического активирования (рис. 4, б) и на уровень термоэмиссии (рис. 4, в).

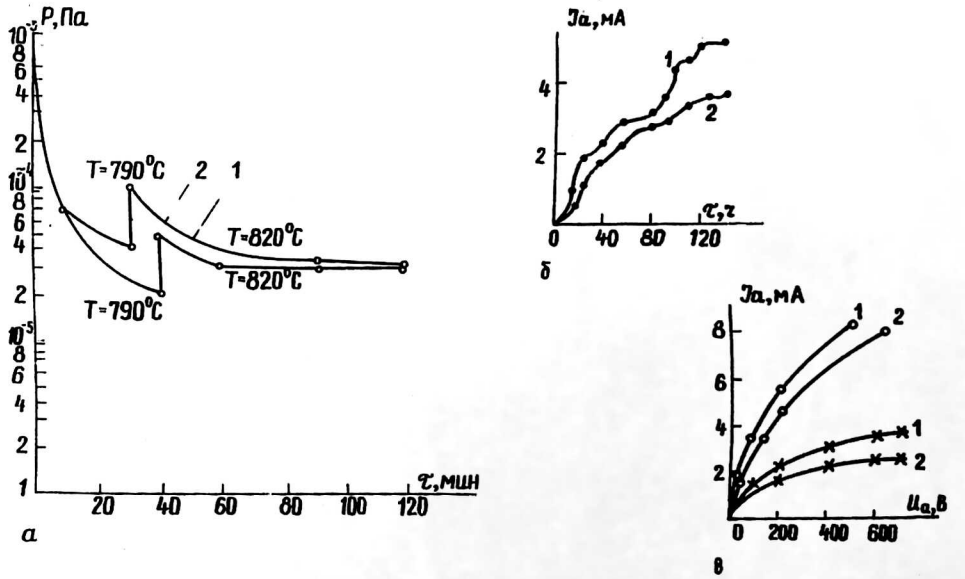

Рис. 4. Воздействие облучения на кинетику процессов термического обезгаживания (а), активирования (б) и на уровень термоэмиссии (в):
1 — облученный катод; 2 — необлученный катод; х — после 12 ч активирования; о — после 32 ч

Получено, что облучение приводит к интенсификации процесса обезгаживания. Скорость активирования увеличивается в 2—3 раза, снижается температура процесса. Ток эмиссии у облученных катодов выше.

На рис. 5 приведены кривые "ток эмиссии — время" при постоянном анодном напряжении 100 В и постоянной рабочей температуре (800 °С) катодов, облученных различными дозами. Получено, что время активирования (время достижения наивысшего уровня эмиссии), величина максимального тока эмиссии и устойчивость достигнутого уровня эмиссии во времени находятся в зависимости от дозы облучения. Облучение повышает эмиссионную способность СМ катодов в 5—7 раз в первые ~100 ч работы катода. Затем происходит спад эмиссии практически до уровня необлученного катода.

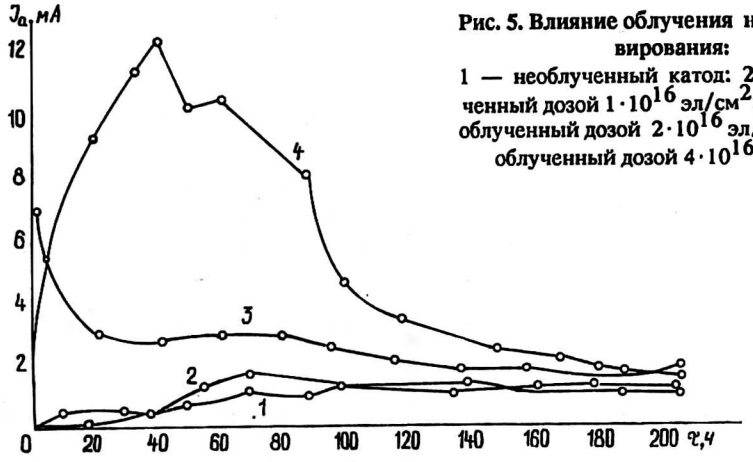

Рис. 5. Влияние облучения на процесс активирования:
1 — необлученный катод; 2 — катод, облученный дозой $1 \cdot 10^{16}$ эл/см^2; 3 — катод, облученный дозой $2 \cdot 10^{16}$ эл/см^2; 4 — катод, облученный дозой $4 \cdot 10^{16}$ эл/см^2

Физическая модель данного явления описана в работе [8], где показана связь между степенью нестехиометрии оксида и концентрацией дефектов решетки.

Таким образом, облучение оксидного покрытия может быть использовано для сокращения длительности технологического процесса термоактивирования ОК, для повышения тока термоэмиссии в определенном временном интервале, уменьшения рабочей температуры ОК, увеличения срока службы ОК.

Катоды низкочастотного усилительного пентода 6П14П. Для изготовления катодов карбонаты ЩЗМ облучались в стеклянных сосудах гамма-излучением мощностью дозы 1000 Р/с до набора дозы $3{,}6 \cdot 10^6$ Р. Дальнейшая технология приготовления оксидной массы, покрытие кернов катодов и обработка прибора на вакуумном посту проводились по стандартной технологии. Испытания приборов проводились в триодном режиме. Снятие импульсного тока эмиссии осуществлялось при подаче импульсного напряжения $U_{имп} = 250$ В с длительностью импульса 2 мкс, с частотой следования импульса $f = 50$ Гц.

Получено увеличение эмиссионной активности катодов, покрытых облученными карбонатами с одновременным уменьшением интервала разброса значений импульсной эмиссии ($I_{имп}$). Это оказало влияние на улучшение всех других характеристик, связанных с эмиссией катода. Анализ большого числа экспериментов показал, что радиационная обработка дает увеличение электрических параметров приборов: $I_{имп}$ на 65 %; P — на 15 %; S — на 7 %; $U_{крп}$ — на 29 % и значительно уменьшает их разброс: $I_{имп}$ — на 60 %; P — на 62,5 %; S — на 30 %; $U_{крп}$ — на 57 %. Результаты изменения параметров приборов при испытании на срок службы в течение 3000 ч показали, что у экспериментальных приборов спад $I_{имп}$ в 2,5 раза I_a — в 2,6 раза, P — в 5,5 раза, S — в 2 раза меньше контрольных приборов при более высоких первоначальных значениях.

Катоды телевизионных трубок типа 61ЛК1Б. Оксидные катоды, приготовленные из тройного карбоната ЩЗМ, монтировались в стеклянные колбы, которые откачивались до давления $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па, затем облучались гамма-излучением мощностью дозы 500 Р/с до набора дозы $(5—6) \cdot 10^7$ Р. После облучения катоды монтировали в электродную систему трубки. Дальнейшую термовакуумную обработку трубок проводили по принятой технологии на агрегате вакуумной обработки параллельно с контрольными трубками. Эффективность облучения оценивалась по величине коэффициента качества трубок и диапазону его разброса:

$$K = \frac{I_a}{U_з^{3/2}},$$

где K — коэффициент качества трубок;

I_a — максимальный анодный ток, мкА;

$U_з$ — запирающее напряжение, В.

Получено уменьшение диапазона разброса в 10 раз и увеличение среднего значения K.

Активационную способность катодов контролировали эмиссионными токами, которые измеряли после отпайки трубки и распыления газопоглотителя. Среднее значение величины эмиссионного тока у трубок с облученными катодами в 2;2 раза выше ($I_{a_{обл}} = 195$ мА; $I_{a_{не\ обл}} = 90$ мА). Эти результаты показывают, что облучение интенсифицирует процесс термоактивирования катодов.

Катодно-подогревательный узел (КПУ-16). Изготовлен на базе оксидного торцевого катода, покрытие — из тройного карбоната ЩЗМ. Недостаток катодов этого типа — нестабильность эмиссионных свойств, которая оценивается по величине коэффициента качества и диапазону его разброса:

$$K = \frac{I_к}{(U_з + 6)^{3/2}},$$

где $I_к$ — ток луча, мкА;

$U_з$ — запирающее напряжение, В.

Разброс величины K у контрольных катодов, обусловленный разбросом тока эмиссии, лежит в пределах 3—5.

Исследовалось влияние облучения электронами с энергией 3 МэВ, дозой $2 \cdot 10^{16}$ эл/см^2 на стабильность и улучшение эмиссионных свойств. Результаты приведены на рис. 6. Получено, что облучение стабилизирует эмиссионные свойства КПУ-6.

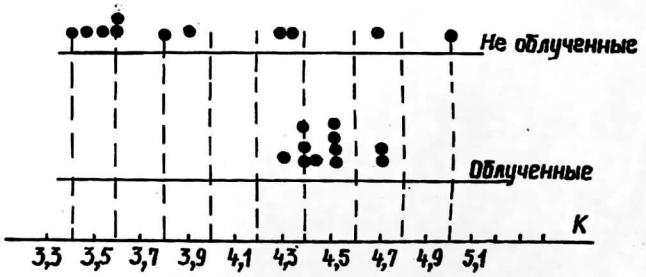

Рис. 6. Точечная диаграмма распределения значений "К" КПУ-16

В табл. 2 приведены обобщенные данные о результатах воздействия электронов и гамма-излучения на различных стадиях технологического процесса изготовления ОК.

Таблица 2

Воздействие ВИИ на свойства оксидного катода на разных стадиях производства

Стадия обработки катода — обрабатываемый материал	Условия обработки	Параметры				
		Срок службы	Плотность тока эмиссии	Температура процесса	Длительность процесса	Прочие
Обезгаживание — тройной карбонат ЩЗМ	Электроны, доза 10^{16} эл/см^2 γ-лучи, доза 10^7 Р	Возрастает в 2 раза	Возрастает на 20—50 %	Уменьшается на 75—120 °С	Уменьшается	Улучшаются частотные свойства. Стабилизируются свойства катода. Увеличивается радиационная стойкость
Активирование — оксидное покрытие	Электроны, доза < 10^{16} эл/см^2	Возрастает на 25—35 %	Возрастает на 20—30 %	Уменьшается	Уменьшается в 2—3 раза	Увеличивается радиационная стойкость
	Электроны, доза > 10^{16} эл/см^2	То же	Возрастает в 5—10 раз	"	То же	
Тренировка — готовый катод	Электроны, доза 10^{16} эл/см^2 γ-лучи, доза 10^7 Р	—	Восстановление бракованных изделий	—	Увеличивается на 30—50 ч дополнительного активирования	Увеличивается радиационная стойкость. Восстанавливаются бракованные катоды

Облучение исходных тройных карбонатов приводит к общему значительному улучшению характеристик ОК. Стабилизация характеристик катодов уменьшает число бракованных изделий, а гомонизация оксидного покрытия улучшает частотные свойства катода, увеличивает срок службы и плотность тока эмиссии. Кромс того, облучение позволяет снизить необходимые для обезгаживания температуры и уменьшить длительность технологического процесса обезгаживания.

Облучение оксидного покрытия уменьшает продолжительность технологического процесса активирования в 2—3 раза, улучшает эмиссионные характеристики; облучение готового катода позволяет восстановить бракованные катоды, повысить их радиационную стойкость.

Технологически наиболее просто организовать облучение исходных катодных материалов (карбонатов ЩЗМ).

Вторично-эмиссионные металлокерамические катоды. Изучение влияния облучения на коэффициент вторичной электронной эмиссии (σ) проводилось на МК-катодах двух составов:

$$87{,}5\ \%\ W + 12\ \%\ Y_2O_3 + 0{,}5\ \%\ Al_2O_3,$$

$$78\ \%\ W + 20\ \%\ Y_2O_3 + 2\ \%\ Al_2O_3.$$

Смесь катодных материалов облучалась электронами с энергией 3 МэВ, интенсивностью $2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2} \cdot$с$^{-1}$ до набора дозы $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ при комнатной температуре в пакетах из алюминиевой фольги толщиной 0,15 мм. Толщина пакета со смесью не превышала 55 мм, что гарантировало равномерное по толщине облучение. Из облученного материала изготавливались катоды по принятой технологии. Катоды монтировались в экспериментальные диоды для измерения σ. Исследовалась зависи-

мость σ от энергии первичных электронов при температурах 800 и 1200 °С. Получено, что σ катодов, изготовленных из облученных материалов, увеличилось во всем диапазоне энергий первичных электронов на 50 % (рис. 7, а, б). Испытания катодов показали стабильность приобретенных значений σ во времени.

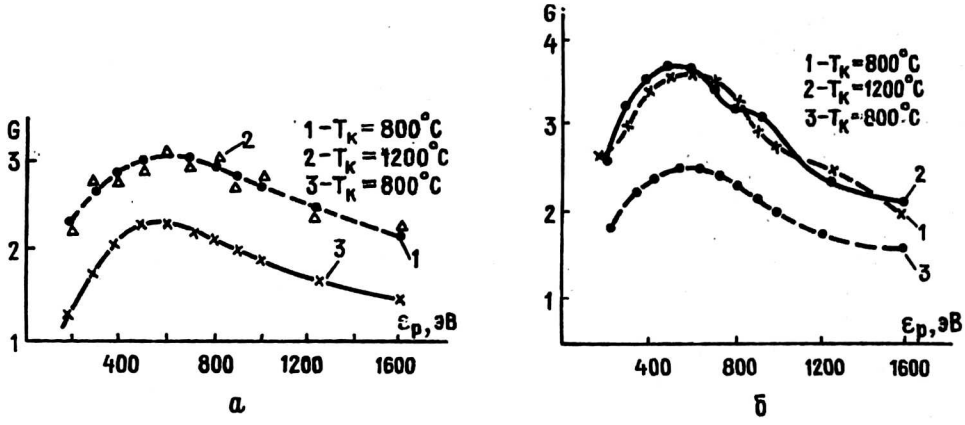

Рис. 7. Зависимость σ от энергии первичных электронов (ε_p):

а — катоды первого состава; б — катоды второго состава; 1, 2 — катоды, изготовленные из облученного материала; 3 — контрольные катоды

Металлосплавные катоды. Катоды состава PdBa диаметром 5,8 мм облучались в вакууме электронами с энергией 5 МэВ, дозой 10^{16} эл/см^2 при комнатной температуре. Затем катоды монтировались в экспериментальный диод для измерения σ. На рис. 8 показаны σ от энергии первичных электронов при температурах 20, 735 и 780 °С, соответственно.

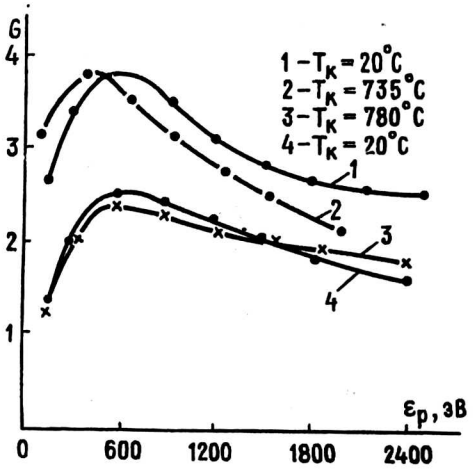

Рис. 8. Зависимость σ катодов (PdBa) от энергии первичных электронов ε_p:

1, 2 — облученные катоды; 3, 4 — контрольные катоды

В результате исследований получено, что σ у катодов, прошедших облучение, выше для всех значений энергий первичных электронов. σ_{max} катодов, прошедших облучение, на 46—47 % выше, чем у контрольных катодов.

Увеличение σ может быть объяснено следующей физической моделью. Облучение ускоренными электронами интенсифицирует диффузионные процессы, которые увеличивают взаимодействие между дефектами (в основном между вакансиями и атомами решетки, а также увеличивают количество дефектов решетки в основном за счет радиационной ионизации (образование F-центров и т. д.). Образование этих дефектов ведет, в свою очередь, к увеличению концентрации свободных

электронов. Другими словами, диффузионный процесс подвода эмиссионно-активных атомов (атомов иттрия) инициируется за счет диффузии нейтральных *F*-центров путем обмена электрона этого центра с соседним катионом или при участии вакансии за счет обмена электрона *F*-центров с соседней катионной вакансией. При этом атомы диффузанта занимают место вакансий, увеличивая концентрацию свободных электронов, участвующих в конечном итоге, в формировании электронного тока в вакуум. Можно предположить, что за счет этого и происходит увеличение эмиссионных свойств (σ) и может быть связано с изменением квазихимических реакций, вызванных облучением между точечными дефектами в компонентах вольфрама и оксида иттрия. Стабильность во времени эмиссионных свойств ВЭК можно объяснить, предположив, что радиационные дефекты при воздействии ускоренных электронов будут квазиустойчивыми к воздействию тепловых полей в рабочем интервале температур.

Таким образом, облучение позволяет значительно повысить σ материала МК-катода и сплавных катодов, обеспечить увеличение срока службы катода.

Литература

1. Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем: Пер. с англ./Под ред. В. Н. Быкова и С. П. Соловьева. — М.: Атомиздат, 1967. С. 427.

2. *Шанин Ю. Н., Руденко И. В., Голованов Ю. Н., Абдулин А. Г., Такибаев Ж. С.* Способ изготовления оксидных катодов. А. с. 342541 от 25.11.68.

3. *Иванов В. И., Марин В. П., Круковский В. А., Меньшенин Ю. В., Быстров В. М., Бабков М. Е., Шигорин А. И.* Способ изготовления вторично эмиссионных катодов. А. с. 971024 от 01.07.82.

4. *Герман Г., Вангер С.*//Сб. Оксидный катод: Пер. с нем./Под ред. Б. М. Царева. — М. — Л.: Гостехиздат, 1949. С. 508.

5. *Никонов Б. П.* Оксидный катод. — М.: Энергия, 1979. С. 238.

6. *Браун М., Доллимор Л., Галвей А.*//Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983. С. 360.

7. *Абалдуев Б. В., Большаков А. Ф., Попов А. И., Миронов Б. И.* Повышение однородности твердых растворов карбонатов прокаливанием и улучшение связанных с этим свойств оксидного катода//Электронная техника. Сер. 10. Микроэлектронные устройства. 1971. № 8 (48). С. 97—102.

8. *Иванов В. И., Можаев П. Б.* Модификация эмиссионных свойств высокоинтенсивным ионизирующим излучением//Физика и химия обработки материалов. 1989. № 6. С. 12—15.

THE PROCESSES OF EMISSIVE COATINGS FORMATION ON CATHODS FOLLOUING BY IONIZING RADIATION

V. I. Ivanov
Moscow Institute of Radio Engineering, Electronic
and Automation – Technical University, Moscow, Russia

The physical processes proceeding in cathodic materials under ionizing radiation influence are considered. The experimental results about ionizing radiation influence on technological processes of different emissive coatings formation on electrovacuum device cathods are presented.