

**ТЕОРИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКОХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ
КАТОДОВ СВЧ ПРИБОРОВ (ПРЕЗЕНТАЦИЯ МОНОГРАФИИ)**

**THE THEORY, ELECTRON STRUCTURE AND PHYSICAL-CHEMISTRY OF THE
MICROWAVE DEVICE CATHODE MATERIALS (PRESENTATION OF THE
MONOGRAPH)**

В.И. Капустин², И.П. Ли¹ / ork@pluton.msk.ru, kapustin@mirea.ru

V.I. Kapustin, I.P. Li

¹АО «Плутон», г.Москва

²МИРЭА-Российский технологический университет, г.Москва

В книге изложены вопросы теории, электронной структуры и физикохимии материалов катодов электровакуумных СВЧ приборов. Изложена кинетическая теория материалов катодов на основе металлической и оксидной фаз, аналитические методы исследования катодов, методы исследования их эмиссионных свойств. Детально рассмотрены вопросы теории и физикохимии оксидно-никелевых, металлопористых, металлосплавных и оксидно-иттриевых катодов, в том числе катодов для магнетронов с холодным запуском.

The book deals with with the theory, electronic structure and physicochemical properties of cathode materials for electronic vacuum microwave devices. It consists the kinetic theory of metal-oxide cathode materials based on the theory of rate processes, analytical cathode study methods and cathode electron emission study methods. It consists also the detailed experimental results of oxide-nickel, dispenser, metal alloy and oxide-yttrium cathodes investigations including the cathodes for cold-start magnetrons.

В 2020 году в издательстве «ИНФРА-М» вышла монография Капустина В.И., Ли И.П. Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов. М.: ИНФРА-М. – 2020. – 370 с. Монография (рис. 1) переведена и готовится к изданию в Англии и в США.

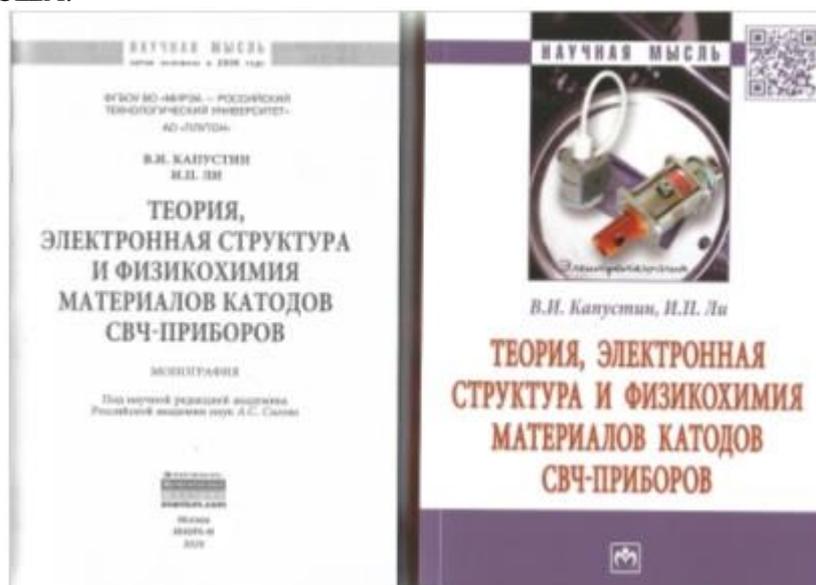


Рис. 1. Обложка монографии.

Начиная с 70-х годов прошлого века, в связи с интенсивным развитием мощной вакуумной электроники СВЧ диапазона длин волн, резко возросло число

фундаментальных и прикладных исследований, направленных на создание новых высокоэффективных катодных материалов, развитие теории катодов на основе оксидов, разработку методик контроля их качества и прогнозирования долговечности. Развитию указанных направлений способствовало широкое внедрение в исследовательскую практику новых методов анализа материалов: электронной Оже-спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа, ионной спектроскопии, рентгено-электронного микроанализа, масс-спектрометрии и т.д.

В большинстве электровакуумных приборов СВЧ диапазона длин волн, созданных в 60-70-е годы, электронные пучки формировались с помощью оксидного катода, устойчиво работающего в течение десятков тысяч часов при плотностях тока до 0,1-0,15 А/см². Однако развитие систем спутниковой связи, а также систем приема спутниковой информации на антенны индивидуального пользования потребовало увеличения плотности электронного пучка до 0,3-0,8 А/см² [1-5]. Кроме того, развитие мощных электровакуумных приборов миллиметрового диапазона длин волн, а также задачи создания мощных радиолокационных систем выявили необходимость разработки катодных материалов, обеспечивающих формирование электронных пучков с плотностью тока в десятки ампер с квадратного сантиметра [6-7]. Однако существовавшие методы разработки катодных материалов и технологий их производства в [5] образно сравнивались с «набором рецептов поваренной книги».

В настоящее время при производстве электровакуумных приборов СВЧ диапазона длин волн на многих предприятиях электронной промышленности применяют металлопористые катоды на основе вольфрамовой губки, пропитанной алюминатом бария – кальция состава 2,5BaO·0,4CaO·Al₂O₃. Плотность тока термоэмиссии такого катода при температуре 1050–1100°С составляет 10–15 А/см² [8-10].

В литературе имеется множество публикаций о свойствах так называемых скандатных катодов [11-12], содержащих в своем составе скандий в виде оксида или интерметаллида скандия, и которые при той же температуре, что и металлопористые катоды, обеспечивают получение на серийных катодах плотность тока до 50 А/см², а в «рекордных» случаях – до 400 А/см². Такие характеристики скандатных катодов открывают возможности создания принципиально новых типов электровакуумных СВЧ приборов, а также повышения параметров существующих типов приборов. Типичный скандатный катод имеет следующий состав: губка – вольфрам, содержащий 4-5% Sc₂O₃; пропитка - алюминат состава 3BaO·0,5CaO·Al₂O₃; покрытие – напыление ионно-плазменным или лазерным методом слоя W+4-5%Sc₂O₃. Стандартные металлопористые катоды для повышения термоэлектронной эмиссии часто покрывают пленкой осмия, в то время как в случае со скандатным катодом такая пленка ухудшает эмиссионные свойства катода.

В общем случае современный катодный материал для мощного электровакуумного прибора представляет собой композит на основе тугоплавкого металла (вольфрам, тантал), оксида бария (среднетемпературные катоды) [8-10] или оксида иттрия (высокотемпературные катоды) [13-16]. Как правило, катодный материал содержит ряд дополнительных компонентов: оксидов (стронция, кальция, алюминия, вольфрама, скандия и т.д.) в виде второй фазы или в составе сложного оксида, а также металлов (осмия, рения, родия, иридия и т.д.) в виде интерметаллического соединения или пленки на поверхности катода. Материалы указанных типов служат основой при создании высокоэффективных металлокерамических, металлопористых и синтерированных катодов.

В результате лабораторных исследований, стендовых и приборных испытаний экспериментально выявлено влияние многих из указанных дополнительных компонентов на эмиссионные свойства катодных материалов и на эмиссионную долговечность катодов в статическом и импульсном режимах работы приборов. Найдены и оптимизированы составы и технологии производства ряда высокоэффективных катодных материалов для электровакуумных приборов различных типов: магнетронных усилителей и генераторов,

клинтронов, ЛБВ и т.д.

По результатам исследований катодных материалов издан ряд монографий и обзорных статей, в которых приведены обширные сведения о составах и свойствах катодов, технологии их изготовления, оптимальных режимах применения в приборах [17-23]. В то же время задача совершенствования материалов катодов для существующих и вновь разрабатываемых приборов упирается в отсутствие адекватных теоретических представлений о физике и физикохимии катодных материалов на основе оксидов, в частности, в отсутствие научных представлений о физикохимии влияния компонентов катодов, отличающихся от упоминавшихся выше «рецептов поваренной книги», на эмиссионные свойства катодных материалов. На развитие указанных представлений и направлена данная монография.

Первая глава монографии посвящена теории электронной эмиссии простых оксидов. Рассмотрены основные аспекты адсорбционной и полупроводниковой модели электронной эмиссии простых оксидов и предложена модель электронной структуры простого оксида, относящегося к классу ионных кристаллов с широкой запрещенной зоной. Приведены основные положения теории абсолютных скоростей реакций, методы которой использованы авторами данной монографии при построении теории электронной эмиссии катодных материалов – термоэлектронной эмиссии и вторично-электронной эмиссии.

Во второй главе монографии изложена кинетическая теория многокомпонентных катодных материалов. На основе предлагаемой модели структуры таких катодных материалов рассмотрены вопросы термического и электронно-стимулированного испарения компонентов материалов, испарения компонентов под действием электрического поля, твердофазное взаимодействие в катодных материалах, взаимодействие материалов с газовой фазой. Предложено кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации кислородных вакансий в оксидной фазе катодных материалов, на основе которого рассмотрена кинетика изменения термоэмиссионных и вторично-эмиссионных свойств материалов, содержащих оксидную фазу.

В третьей главе монографии описаны аналитические методы исследований катодных материалов – исследования электронной структуры оксидной фазы катодных материалов, концентрации кислородных вакансий в оксидной фазе материалов, кинетики межфазного взаимодействия в катодных материалах, размеров и кристаллографической ориентации нанокристаллитов в компонентах катодных материалов.

В четвертой главе изложены новые методики исследования эмиссионных свойств катодных материалов, позволяющие определять не только традиционные эмиссионные параметры материалов, но и параметры неоднородности эмиссии и изменения этих параметров в процессе воздействия на материал внешними факторами – температурой, электрическим полем.

Пятая глава посвящена оксидно-никелевым катодам. Приведены диаграммы состояния системы, кратко рассмотрены типовые технологии изготовления катодов такого типа. Приведены результаты исследования электронной структуры оксидно-никелевых катодов, в частности, показан механизм влияния микропримесей никеля, кальция, стронция на электронную структуру оксида бария. Приведены результаты исследования параметров неоднородности эмиссионных свойств катодов. Рассмотрены вопросы физикохимии работы таких катодов.

Шестая глава посвящена металлопористым, в том числе скандатным катодам. Приведены диаграммы состояния компонентов катодов таких типов, кратко рассмотрены вопросы типовых технологий катодов. Приведены результаты исследования электронной структуры металлопористых и скандатных катодов, по результатам которых сформулирована теоретическая модель влияния микролегирования на эмиссионные свойства оксида бария. Рассмотрены вопросы неоднородности эмиссионных свойств металлопористых катодов и физикохимии катодов такого типа.

Седьмая глава посвящена вопросам физикохимии эмиссионных свойств сплавов,

включая сплавы тугоплавких металлов и сплавы с участием элементов I-III групп Периодической системы, склонные к формированию в них на этапе термической обработки дополнительных оксидных фаз, эмиссионные свойства которых резко отличаются от свойств чисто металлических материалов.

Восьмая глава посвящена важнейшему типу металлосплавных катодов – палладий-бариевым катодам, которые нашли широкое применение во многих типах магнетронных усилителей и генераторов, в том числе в магнетронах с мгновенным временем готовности. Данный класс материалов рассмотрен с физико-химических позиций в отличие от традиционного «пленочного» подхода к механизму работы таких катодных материалов.

В девятой главе изложены физико-химические представления о механизме работы, электронной структуре и физикохимии высокотемпературных катодов на основе оксида иттрия и тугоплавких металлов – вольфрама и тантала.

Конечной целью всех исследований в области катодных материалов является разработка технологии материалов, обеспечивающей требуемые значения их эмиссионных свойств и долговечности в приборах. Однако до настоящего времени процесс разработки технологий является во многом эмпирическим, основанным на практическом опыте инженеров-технологов. Поэтому основной целью при написании данной монографии являлось создание научных основ, в рамках которых разработка технологий катодных материалов подразумевает ответ на следующие вопросы:

- какой структурой, в том числе электронной структурой, должен обладать катодный материал, чтобы он мог обеспечить требуемые эмиссионные параметры катода;
- какая технология может обеспечить формирование такой структуры катодного материала;
- какие физико-химические процессы в материале катода в процессе его изготовления и срока службы могут обеспечить стабильность структуры катодного материала и, соответственно, стабильность термоэмиссионных и вторично-эмиссионных свойств катода;
- какой исходный фазовый состав должен иметь катодный материал, чтобы он мог обеспечить протекание упомянутых выше физико-химических процессов в катодном материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие катодов ЭВП СВЧ в США. Информация // Электронная техника. Сер. 1: Электроника СВЧ. - 1979, Вып. 3. - С. 114-120.
2. Оценка надежности ЛБВ, испытания на срок службы и опыт космических полетов // Экспресс-информация. Сер. Электроника. - 16.05.1979, №18. - Реф. 110. - С. 108.
3. Страус Р., Бреттинг Й., Метивье Р. Лампы бегущей волны для спутниковой связи. // ТИИЭР. - 1977, т. 65, №3. - С. 123-142.
4. Bretting J. Stand der Technik von Satelliten Wanderfeld drohren fur neue Nachrichten Systeme // Funk-Technik. - 1978, 33 J., №1. - S. F8cE9.
5. Kaisel S.F. Microwave Tube Technology Review. // Microwave J. - 1977, v. 20, № 7. - p. 23-28.
6. Harman W. Design of PPM Focused High Efficiency Space TWT's at Millimeter Wavelengths // IEDM. – Washington. – 1976. - P. 377-284.
7. Горбачевская З.М. Состояние и тенденции развития зарубежных ЛБВ // Обзоры по электронной технике, Сер. Электроника. - 1978, Вып. 4. - 30 с.
8. Дюбуа Б.Ч., Поливникова О.В. О некоторых особенностях и проблемах современных эффективных катодов // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. - 2013. Вып. 4(519). - С. 187-190.
9. Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей в катодной технологии) // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. - 2008. Вып. 4 (497). - С. 3-22.

10. Дюбуа Б.Ч., Королев А.Н. Современные эффективные катоды (К истории их создания на ФГУП «НПП «Исток») // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. 2011.- Вып. 1(509). - С. 5-25.
11. Schoenbeck Laura // In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Materials Science and Engineering. USA. Georgia Institute of Technology, February 2005. 118 p.
12. Gartner G., Geintter P., Ritz A. Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD // Appl. Surf. Sci. - 1997. No 111. - P. 11-17.
13. Дюбуа Б.Ч. Современные эффективные катоды // Электронная техника. Сер.1: СВЧ-техника. - 1995, №1. - С. 93-102.
14. Марин В.П., Клименко А.Н., Меньшенин Ю.В. Исследование химических процессов, протекающих в эффективных вторично-эмиссионных эмиттерах на основе $Y_2O_3 - Al_2O_3 - W$ // Электронная техника. Сер. 6: Материалы. - 1982, №3. - С.66-73.
15. Марин В.П. Исследование металлокерамических катодов на основе $Y_2O_3 - Al_2O_3 - W$ // Электронная промышленность. - 1982, Вып.10-11. - С. 128-129.
16. Korzhavui A.P. Advanced metallic materials for vacuum devices // J. Adv. Mat. -1994, v.1, №3. - P. 46-53.
17. Никонов Б.П. Оксидный катод. М.: Энергия. – 1979. - 240 с.
18. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука. -1966. - 564 с.
19. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов // Справочник. Киев, Наукова думка. – 1981. - 340 с.
20. Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука. – 1968. – 480 с.
21. Кудинцева Г.А., Мельников А.И., Морозов А.В., Никонов Б.П. Термоэлектронные катоды. М.: Энергия. – 1966. - 368 с.
22. Козлов В.И., Технология и свойства металлопористых катодов для СВЧ приборов // Обзоры по электронной технике. Сер. Электроника СВЧ. - 1980, Вып. 6(709). - 65 с.
23. Zalm P. Thermionic cathodes // Adv. In Electronics and El. Phys. Acad. Press, N.Y.- Lon. - 1968, v. 25. - P. 211-272.