

241854

基本馆藏

电 真 空 器 件 制 造 工 艺 学

下 册 第一分册

Н. А. 布 利 斯 庫 諾 夫 著
И. Я. 卡 美 涅 茨 基

I
024
ч. I

高等教育出版社



电 真 空 器 件 制 造 工 艺 学

下 册 第一分册

И. А. 布利斯克諾夫 著
И. Я. 卡美涅茨基

清华大学无线电系电真空
器件制造工艺教研组译

高 等 教 育 出 版 社

本書系根据苏联專家布利斯庫諾夫 (Н. А. Блискунов) 和卡美涅茨基 (И. Я. Каменецкий) 在清华大学和在我国工作期間所編写的講义“电真空器件制造工艺学” (Технология электровакuumных приборов) 下冊底稿譯出的。

“电真空器件制造工艺学”下冊将分成三冊出版。在第一分冊中包括阴极、热子和收气剂的制造工艺; 第二分冊中包括栅極、阳极、輔助零件及管壳的制造工艺; 第三分冊中包括陶瓷、管基、焊泥的制造工艺以及封口、排气、装管基等工艺。

在第一分冊中詳細地叙述了制造阴极、热子和收气剂的材料及其制造工艺。作者在著述本書时吸取了电真空器件生产实践中的最新成就, 而对某些問題也作了精煉的理論分析。本書可作为高等学校电真空器件专业工艺課程的主要参考書, 也可以供科学研究人員, 工程技術人員以及中等技术学校师生閱讀。

本書由清华大学无綫电系电真空器件制造工艺教研組徐明星譯出, 由陈克强校訂。

电真空器件制造工艺学

· 下冊 第一分冊

Н. А. 布利斯庫諾夫 И. Я. 卡美涅茨基著

清华大学无綫电系电真空
器件制造工艺教研組譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內大街27号

(北京市书刊出版業登記許可證出字第034号)

人民教育印刷厂印刷 新华书店发行

統一书号 15010-580 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印張 5 $\frac{1}{16}$ 插頁 2

字數 168,000 印數 0001—5,600 定价 (7) 年 0.95

1959年4月第1版 1959年4月北京第1次印刷

序 言

以电真空器件的广泛發展为基础的現代电子学，可以給我們解决許多复杂的各种各样性質的問題。

在苏联，对于技术电子学、特别是电真空器件制造工艺学所給予的重視，是和它在社会主义工业中及苏联共产党第二十次代表大会的历史性決議里所規定的宏偉的共产主义建設綱領中的意义完全相适应的。

目前，在工业中，在實驗室技术中，在国民經济的各部門和現代物理学中，电真空器件得到了最广泛的应用。現在电子管在各种不同的条件和設備中的应用，例如，在計算-分析机中，在不用维护人員的設備和仪器等中，要求着器件的工作可靠及寿命久長，而不需專門的维护。所有这一切都向大量生产的电子管及其制造工艺提出了更高的要求。

最近，愈来愈迫切地需要有一本能反映电真空器件制造工艺現狀的書。因为現有的 А. А. 依凡諾夫(Иванов)著的“电真空工艺学”(Электровакuumная технология, 1944 年出版)和 В. 欧斯必(Оспе)与 М. 克諾尔(Кноль)合著的“电真空材料工艺学”(Технология электровакuumных материалов, 1939 年出版)等，都已經相当陈旧了，并且現在已經有点象圖書館中的珍品了。

著者在这一領域里長期工作的过程中，产生了写作一本“电真空器件制造工艺学”的企圖。在这本書里，首先想把現在用得最广的、具有熾热阴極和用非聚焦电子束进行靜电控制的电真空器件(即电子管)的制造工艺来作一个比較詳細的和有系統的叙述，但不包括超高频器件制造工艺的特殊問題。

著者并不企圖对电子管制造工艺的一切問題加以全面的闡述。因为这一任务非常困难，电真空器件的制造工艺涉及科学和技术的各个领域，著者当然不可能对各方面都是內行的。

根据著者的原意，本書应该是一本供給大学生用的教学参考書，但对于在相应的工业部門里从事工作的工程技术人员，也可能有用。

在这本“电真空器件制造工艺学”一書的第一分册(中文版为下册第一分册——譯者)中，叙述了各种材料的加工及用这些材料制造阴極，热子和收气剂的工艺方法。

最后，著者对斯維脫兰(Светлан)工厂的总工程师和以 В. И. 烏里揚諾夫(列宁)命名的列宁格勒电工学院 [Ленинградский Электротехнический институт им. Ульянова(Ленина)] 电真空器件制造工艺教研組主任 Р. А. 加夫里罗夫(Гаврилов)表示深深的感谢，因为他不辞辛苦地校訂了本書。作者同时对 Р. А. 赫林特尔(Нелендер)教授和 В. Н. 莫日維罗夫(Можжевелов)所提出的一系列的宝贵意見表示感谢，这些意見在本書中皆予以考虑了。

在写阴極的碳化一节时，著者得到了工程师 Л. А 拉脫欽科(Радченко)的帮助，而在写本書的手稿时，得到了清华大学电真空器件制造工艺教研組的同事和北京电子管厂工作人员的帮助，著者在此一并向他們表示感谢。

对有助于本書改进的批評与希望，著者将怀着感激的心情予以接受，并請函寄北京清华大学无线电系电真空器件制造工艺教研組轉本人。

著者

目 录

下册 第一分册

序言	iv
第一章 陰極的制造工艺	1
§ 1. 电子管陰極的结构和物理化学性質	1
§ 2. 陰極基金屬的材料及其要求	8
§ 3. 直熱式陰極基。金屬材料的化学清洗和电化学清洗	19
§ 4. 細絲和薄帶的机械檢驗及在氫气中的退火。鎢絲的塗青銅	25
§ 5. 直熱式陰極基金屬的成形	32
§ 6. 旁熱式陰極基金屬的机械加工	38
§ 7. 旁熱式陰極基金屬的清潔处理	46
§ 8. 旁熱式陰極基金屬的热加工和陰極基金屬的合成	65
§ 9. 氧化物塗料的材料及其制造工艺	73
§ 10. 將氧化物塗料塗敷到陰極的基金屬上去	88
§ 11. 氧化物陰極的檢驗	104
§ 12. 陰極的碳化	110
第二章 熱子的制造工艺	118
§ 1. 熱子基金屬的材料及其要求	118
§ 2. 对絕緣塗層的要求及其清潔和檢驗方法	120
§ 3. 熱子基金屬的机械製造及其加工工艺	125
§ 4. 將絕緣層塗复到熱子基金屬上去的方法	137
§ 5. 熱子的燒結	155
§ 6. 熱子的加固和檢驗	157
第三章 收气剂的制造工艺	161
§ 1. 收气剂总論及对收气剂的要求	161
§ 2. 金屬銀的制备工艺	165
§ 3. 銀鋅和銀鎂合金的制备	169
§ 4. 銀鈦 (Barn) 和銀鈦 (Baro) 收气剂的制备	173
§ 5. 帶伏銀鋅收气剂和銀鋅收气剂的制备	178
§ 6. 管狀收气剂(金屬管中的銀)的制备	184
§ 7. 鉛和鈾鈦的收气塗層	188
§ 8. 磷收气剂	195

第一章 阴極的制造工艺

§ 1. 电子管阴極的结构和物理化学性質

在現代的接收放大管、振蕩管、气体放电管以及其他新型的电真空器件中，作为热电子發射体的，主要有三类阴極：氧化物阴極、鎢阴極和敷鈷鎢阴極。而敷鈷鎢阴極，在許多情況下都对之进行輔助的碳化处理(見下)，以增加其發射性能。

氧化物阴極是由某种金屬(基金屬)及塗敷在其上的一層鹼土金屬(鋇、鋇、有时还加入鈣)的碳酸盐組成的。为此，先将这些物質細微的碳酸盐($\text{Ba, Sr} \text{CO}_3$)晶粒做成悬浮液，加入少量的粘合剂，然后用种种方法复塗到基金屬的表面上去。这样做成的阴極在管内加热到 1400°K 时，碳酸盐就分解成相应的氧化物，而在分解时放出的气体(其中包括碳酸气)，則被抽出管外。

氧化物塗層是一种由复杂的氧化物($\text{Ba, Sr} \text{O}$)微晶所形成的多孔層(疏松度为 40—80%)，厚度在 20 微米以上，晶粒的大小介于 1—10 微米之間。

在中小型功率管中用得最广泛的阴極是直热式的氧化物阴極(圖 1-1, a)和旁热式的氧化物阴極(圖 1-1, б)。前者是靠直接将电流通过阴極的基金屬而加热的，后者則是靠放在阴極金屬套筒中間的热子来加热的。

敷鈷鎢阴極首先是由郎繆尔(Ленгмер)和罗得日尔斯(Роджерс)进行詳細研究的，它是一种在表面复有能降低逸出功的鈷原子層的鎢絲，鎢絲的形状有种种。

在功率較大的电真空器件中，特別是高阳極电压的振蕩管中，

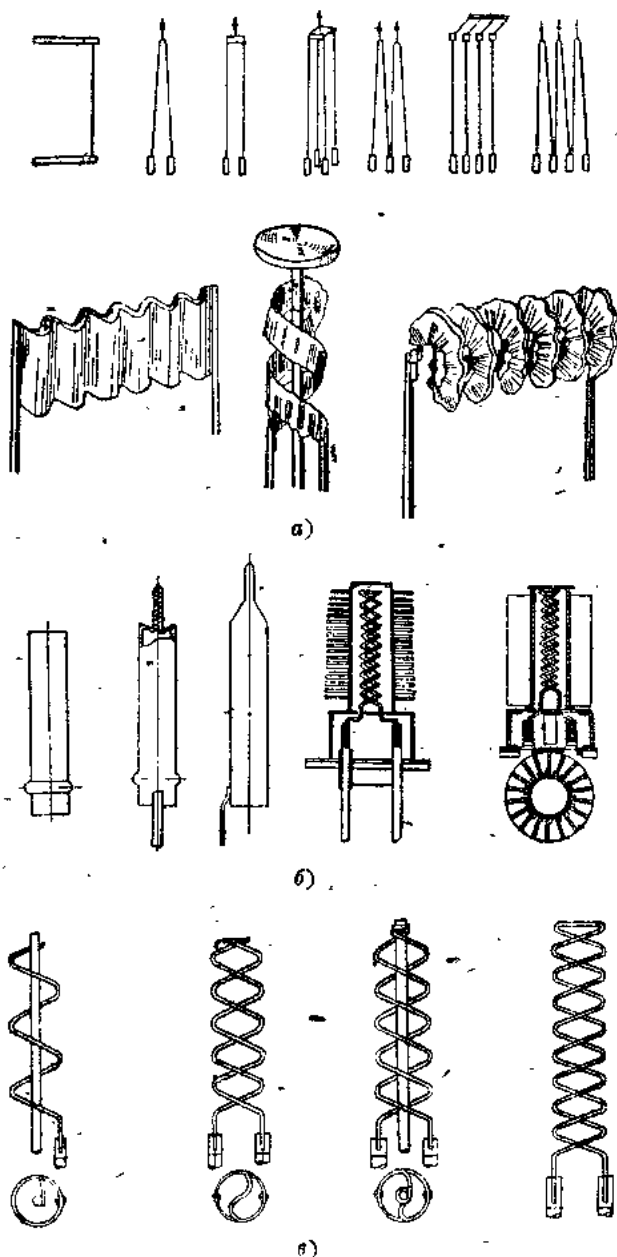


圖 1-1. 电真空器件阴极的结构。

直到目前为止还是采用純鎢阴极(虽然純鎢的發射性能是很小的)或敷鈷鎢阴极。在圖 1-1, *b* 上画出了这种阴极常見的几种结构。

在簡短地介紹了現代电真空器件中用得最广泛的阴极的类型及其结构后,我們就来討論一些有关半导体氧化物和敷鈷鎢阴极的發射原理問題。

氧化物阴极良好的發射性能是在激活以后得到的。激活时将氧化物阴极加热到大約 1400°K , 同时支取發射电流。这样,就还原出金属钡,同时借助于扩散作用而分布在整個氧化物塗層中。

金属钡的还原是靠了氧化物塗層与基金属杂质間或者与阴极加热时放出的气体(主要是 CO)間的化学作用。除了这些化学反应外,钡的还原也可能是由于当电流通过塗層时所产生的氧化物的电解作用,或由于外来离子轟击氧化物塗層时所發生的热分解作用,以及由于新塗層發热而造成的热分解作用。但是后两种过程的效果是很小的。由于阴极在激活过程中氧化物塗層里充滿了自由钡,就使得氧化物塗層由純介質变成了發射性能很高的杂质型半导体。

在圖 1-2, *a* 上画出了最初建立的钡鎢氧化物阴极的能級圖。从圖中可以看出,导带($6\text{S}-\text{Ba}$)底綫位于滿带($5\text{P}-\text{Ba}$)上綫之上,它們之間的能級空隙是 20—25 电子伏特。剩余钡原子的电子所形成的杂质能級位于 BaO 的相应能帶之下,它是提供电子的施主。对于激活良好的阴极,导带底綫和施主能級間的能級空隙大約等于 0.6 电子伏特。这一氧化物阴极的能級圖以前是当作施主型半导体来研究的,它不足以解釋一系列的实验結果。在寬广的溫度範圍內,和不同的激活程度下对氧化物阴极特性的研究指出,氧化物阴极的导电性不仅是电子型的,同时也是空穴型的^①。根据所得到的实验材料,就有可能重新研究氧化物阴极的导电問題以及建立新的能級圖。

在新的能級圖(圖 1-2, 6)③中, 假定在鹼土金屬氧化物的晶体里, 除了有形成施主的剩余鋇原子外, 还有受主。受主的形成是和氧化物阴極中的剩余氧有关。

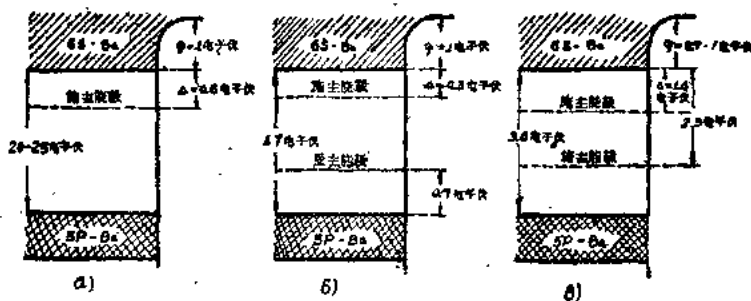


圖 1-2. 氧化物阴極大致的能級圖。

在理解氧化物阴極的物理过程方面, 新的能級圖是前进了一步。但是其中某些条件并不是很有根据地簡化了(如假定受主数不变等)。此外, 对于氧化鋇單晶中的光吸收和光导电的研究結果表明, 导带底綫和施主能級、受主能級以及滿带上綫間的能級空隙, 都和圖 1-2, 6 中所給出的不相一致。

在圖 1-2, 6④中給出了修正过的氧化物阴極在激活状态下的能級圖。这一新的能級圖只是考虑了热动态平衡, 即沒有电流通过时的情况。在这种情况下, 在氧化物中可能有二个施主和受主能級, 他們和滿带的上綫靠得很近。在激活良好的阴極中, 受主能級中充滿了来自施主能級的电子。

① Н. Д. Моргулис, В. С. Яковлев — ДАН СССР, 59, 247 (1948).

② Du Pre F. K.

Hutner R. A. Phys. Rev. 78, № 5, 537—571 (1950).

Rittner E. S.

③ Nergaard Z. S. RCA. Rev. 13, № 4 (1952).

目前还不能证实:事实上即使在单晶氧化物阴极中,也只有二个连续的杂质能级,而不是整个连续的能带。P型导电的發現和其他許多实验材料,使我們得出如下的結論:在氧化物中存在着好几种能级^①,它們好象和鹼卤化物晶体里的各种中心一样。

圖 1-2, e 中的能级圖只适用于热动态平衡时的情况,不适于有电流通过阴极时的情况,因此不足以解釋氧化物阴极中的各种現象。为了解釋氧化物阴极中的許多物理过程和現象(也包括反常現象),提出了“当电流通过阴极时靠近阴极發射表面处由于电解作用而缺乏施主”的假說^②。

上述这个为实验結果所証实了的假說的基本概念,可以概括如下:

- 1) 施主有移动性,而且参与电解和扩散作用。
- 2) 当沒有电流通过阴极时,施主均匀地分布在氧化物阴极的塗層中。此时就相当于圖 1-2, e 中的能级圖。
- 3) 当有电流通过阴极时,由于电解作用和氧化物塗層中的电场作用,施主就趋向阴极的基金属(但不渗入基金属中),因而靠近阴极的發射表面处,就造成了施主不足的表層,該層的厚度随通过阴极电流密度的增加而增加。
- 4) 在平衡状态下,即当通过阴极的电流稳定后,施主的电解作用就被反扩散作用所平衡。

激活良好的氧化物阴极所以具有良好的發射性能,主要是由于施主能级和导带底綫間的能级空隙小(0.9—1.4 电子伏),而导带底綫与表面位能壁壘之間的能级差也只有 0.7—1 电子伏。这就有可能在提高阴极的溫度时使杂质能级中的电子激發到导带

① Narita sh., J. Phys. Soc. Japan, 7, 221—222 (1952).

② 見上頁脚注①。

(6S-Ba)中去,然后通过表面位能壁垒發射到真空中去。

利用 Т. П. 科茲略科夫斯卡婭(Козляковская) 和 Г. А. 吉古諾夫(Тягунов)求出的公式^①, 可以計算半导体(氧化物阴極)的發射电流密度:

$$I = (1 - \bar{R}) A \sqrt{N_g} T^{\frac{5}{4}} e^{-\frac{\varphi + \frac{\Delta}{2}}{kT}}$$

其中: $\bar{R}$ ——平均反射系数:

A ——常数, $\approx 10^{-6} \frac{\text{安}}{\text{厘米}^2 \text{度}^{\frac{5}{4}}}$;

N_g ——每立方厘米中的受主数目;

T ——溫度 °K;

φ ——外逸出功(电子伏);

Δ ——內逸出功(电子伏)。

在前面提到了鍍鈇阴極比純鎢阴極有着較大的热电子發射性能, 这是因为在鍍鈇阴極的表面上盖上了一層能降低阴極逸出功的鈇原子。为了制造这种阴極, 要用含有氧化鈇(占全重的 1—2.5%) 加成剂的鎢絲。当将阴極加热到 2600°K, 时间为 2—3 分鐘进行热处理(激活)时氧化鈇就被鎢还原成純金屬鈇。但是在这样的高温下, 在阴極的表面不会形成鈇原子層, 因为此时鈇原子的蒸發速度大于它向鎢絲表面扩散的速度。因此阴極的發射性能和純鎢阴極的發射性能差不多。为了得到鈇原子層, 在預热后, 要将溫度下降到 2000—2300°K。在这样的溫度下, 鈇原子沿着鎢絲晶粒的界面向表面扩散, 在鎢絲表面就为吸附力所極化而形成偶極子。偶極子的負極朝向鎢絲表面(圖 1-3)。偶極子的总和就形

① Т. П. Козляковская, Доклад на III Всесоюзной конференции по полупроводникам, май 1984 г. Г. А. Тягунов "Светотехника" № 4, 1984 г.

成了偶电层，其电矩等于单个偶极子的电矩 p 和每平方厘米偶极子数 n 的乘积：

$$M = pn$$

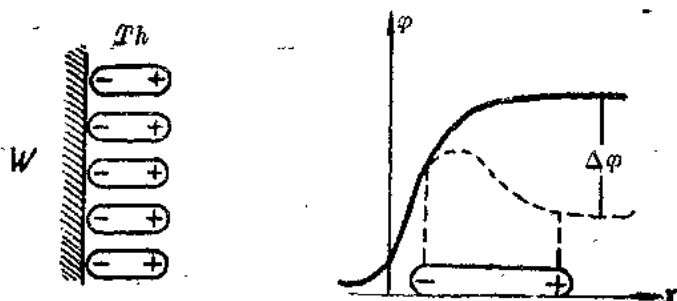


圖 1-3. 在鎢表面上偶电层的形成。 圖 1-4. 偶电层对鎢的逸出功的影响。

此时由偶电层引起的，电位跳跃 $\Delta\varphi = 4np$ (圖 1-4) 就降低了純鎢的逸出功 φ_w

$$\varphi = \varphi_w - \Delta\varphi$$

φ ——敷有鈦原子層的鎢陰極的逸出功。

敷鈦鎢陰極激活的程度是以金屬表面鈦層的复盖系数作为标志的。

$$\theta = \frac{n}{n_1}$$

式中： n ——鎢表面的实际鈦原子密度；

n_1 ——鎢表面形成單分子層时的鈦原子密度。

当金屬表面鈦原子的复盖系数增加时，陰極的激活程度也就随着增加，当复盖系数近于 1 (大約为 0.7) 时，就达到了發射电流的最大值。当系数 θ 繼續增加时，陰極的逸出功也就增加，最后接近純鈦的逸出功。因而陰極的热电子發射性能也就下降。当

$\theta=2$ 时,就等于純鈷的發射性能。

敷鈷鎢阴极对于提高温度(过热时会去激活)和对于管内各种气体非常敏感。气体的存在会由于化学作用而减低复盖系数 θ , 例如氧气能使鈷原子氧化,也可能使鈷層完全破坏。后一种情况当在高的阳极电压下發生气体放电时特别厉害。因此,目前几乎不采用敷鈷鎢阴极。

为了提高阴极的工作温度和削弱离子轟击的作用,將敷鈷鎢阴极进行碳化处理。在碳氢化合物的气体,如汽油、苯等的蒸汽中进行加热,碳氢化合物在热絲的表面就分解而形成自由的碳,扩散到阴极中形成碳化鎢。

碳化敷鈷鎢阴极的發射性能和普通的敷鈷鎢阴极完全一样,但对过热和强电场較不敏感。这点可以作如下的解釋:鈷原子和碳化鎢間的結合力較大,因此和純鎢相比时,單分子鈷層在碳化鎢上的蒸發要慢得多。此外,对于碳化敷鈷鎢阴极說来,鈷向鎢表面的扩散速度要小得多。这是由于形成了碳化鎢后鎢絲表面就变得密实了。

这种阴极的严重缺点是由于碳渗透到鎢絲的深处,因而使它的机械强度下降(变脆)。

§2. 阴极基金屬的材料及其要求

阴极的基金屬是电真空器件最重要零件之一,因此基金屬材料的选择对电子管的质量具有决定性的意义。根据阴极不同的类型和用途,基金屬应滿足一系列的要求,当然,这些要求也是和用作直热式抑或旁热式阴极联系起来的。这些要求是:

1. 阴极基金屬的材料应具有小的蒸發速度和高的熔点。
2. 阴极基金屬材料的机械强度要大,再結晶温度应尽量地

高。

3. 基金屬材料的热傳导系数应小,全幅射系数应小。

4. 阴極基金屬的材料应能很好地去气,对于氧化物塗層以及在阴極的加工溫度时和整个管子的工作溫度下从电子管电極中逸出的气体应具有化学稳定性。

5. 基金屬的材料应有助于阴極的热發射性能。

对于阴極基金屬材料所提出的許多要求限制了用作基金屬的金属或合金的种类。

为了滿足上述要求,在制造直热式阴極时通常采用型号为“BU”的純鎢絲或含有硅鉛加成剂(含量不超过 0.1%)型号为“BA”的鎢絲。由于在阴極工作过程中鎢絲不断的蒸發,鎢絲的直徑就显著地变細,因而导致器件参量的变化,所以用在直热式阴極时,鎢絲直徑的公差最好是正的。

在制造碳化钨鎢阴極时,采用型号为 BT10 和 BT15 的钨鎢絲。其中以氧化钨 ThO_2 作为加成剂。BT10 中 ThO_2 的含量为 1.0—1.5%。BT15 中 ThO_2 的含量为 1.5—2.5%。

为了制造直热式氧化物阴極,采用复有鉛青銅(鉛的含量为 1—2%)的純鎢,或者是常用的含硅鎢(硅的含量为 0.15—0.25%,作为还原氧化鎢的激活剂用)。

通常,中小功率器件直热式阴極的鎢絲直徑为 12—200 微米,对于大功率的振荡管则为 0.5—2 毫米。

为直热式阴極用的含硅鎢通常做成 100—200 微米的絲或宽度为 1—1.5 毫米的狭带。

目前,在很多种电真空器件中,特别是小功率直热式氧化物阴極的二極整流管中,应用 НИВ0-6 和 НИВ0-30 鎢鎢合金絲作为基金屬是很成功的。在合金 НИВ0-6 中含有 6% 的鎢,在 НИВ0-30 中含有 30% 的鎢。在阴極的工作溫度下,这种合金具有高度的机

械强度。同时实验结果表明,这种合金对阴极的发射性能也起着良好的影响。

在某些情况下,如在高压二极整流管和气体放电器件中,阴极的氧化物涂层和基金属间应有大的粘着力,用含有钴和其他成分(见表 1-2, H-16 合金)的镍合金作为基金属的材料。显然,在这种合金中加入钴后,会增加氧化物涂层和基金属材料间的粘着力。

长久以来,在制造旁热式氧化物阴极时用“A”型含硅镍作为基金属的材料,其中硅的含量为 0.15—0.25%。多年来对于这种材料在电真空器件中的详细研究表明,用含硅镍作为基金属做成的阴极有很多严重的缺点,它们会大大地改变电子管的参量和运用数据。影响电子管的参量和寿命的因素之一是由于在工作温度(1000—1100°K)时,特别是在氧化物阴极的激活温度(~1300°K)

时,在基金属和涂层的交界处由于化学的机械的和物理的作用,会形成阻遏性质的中间层。这种中间阻层具有相当大的电阻(达数百欧姆)和电容(达数万微法)。

有了中间阻层后,在电子管的阴极电路中就产生了阻抗。此时,电子管的等效线路图可以用图 1-5 来表示。电阻 R_k 和电容 C_k 并联,而和电子管阴极电路中的元件串联。这对于二极管说来,会降低控制电子流的阳极电压,而对于三极管和多极管说来,则会引起电子管的栅偏压和负反馈。这几种因素都会减少电子管的跨导。

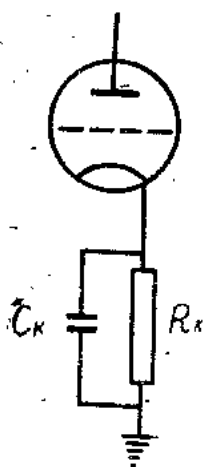


图 1-5. 当有中间层时电子管的等效线路。

由于工作点的位移,电子管特性曲线的跨导 S' 就下降,对于固定栅偏压工作情况,跨导的减少可按

式④决定:

$$S' \cong S_0 \left(1 - \frac{\alpha S_0 R_K}{3} \right).$$

这里: S_0 ——沒有中間阻層时电子管的跨导;

α ——电流分配系数。

由于中間阻層的阻抗所引起的負反饋, 在考慮到工作点的位移后, 电子管特性曲線的跨导(S'')将等于:

$$S'' \cong S' \frac{1/\sqrt{1 + \omega^2 R_K^2 C_K^2}}{1/(1 + \alpha C_K R_K)^2 + \omega^2 R_K^2 C_K^2}.$$

这里: ω ——工作頻率。

从上述公式中可看出, 电子管参量的变化与其特性曲線的起始跨导关系很大。例如, 当中間層电阻由零增加到 100 欧姆时, 如特性曲線的起始跨导为 10 毫安/伏, 則特性曲線的跨导将下降 65%, 如果电子管特性曲線的起始跨导为 1 毫安/伏, 則特性曲線的跨导只下降 14%。

显然, 中間阻層主要对于高跨导管(如 6Ж4, 6П9, 6ЖП5 等)是危險的。对于低跨导管(如 6Ж8), 中間阻層对参量的影响不大。

由于形成了中間阻層后电子管的参量發生了变化, 电子管的运用数据也就大大地变坏了:

а) 中間阻層的形成使跨导和阳極电流下降, 輸出管的振蕩功率和放大級的放大系数也就下降。

б) 由于中間層的形成, 电子管的跨导就和頻率有关, 因而使寬頻带放大器的頻应曲線發生畸变。

в) 当电子管工作在脉冲情况时, 中間阻層的形成会使短脉冲

④ М. А. Непсенов, Н. А. Власкунов, Г. А. Восронов, Научно-технический бюллетень ОКБ и завода п/з 729, №3. 12(1956).