

## BADANIA WSTĘPNE NAD KATADAMI TLENKOWYMI

Katoda tlenkowa jest najczęściej stosowanym źródłem elektronów w lampach elektronowych. Emisja elektronów z tego rodzaju katody zachodzi łatwo w dość niskich temperaturach, rzędu 900°C. Inną zaletą tej katody jest jej dość duża wydajność tj. stosunek prądu emisyjnego do mocy żarzenia.

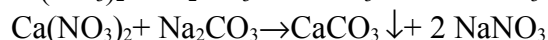
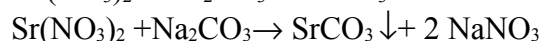
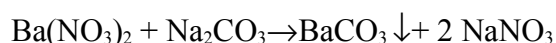
Do wad tej katody natomiast należy zaliczyć wrażliwość na zatrucia i dość złożoną technologię.

Podjęte w PWL prace nad katodą tlenkową są czynione przede wszystkim z myślą o konstrukcji elektronowego wskaźnika wysterowania- magicznego oka. Stosowanie katod tlenkowych w tego typu lampach jest konieczne, bowiem w ich temperaturze pracy nie „oślepiają” one własnym światłem ekranu luminescencyjnego, dzięki czemu jest on dobrze widoczny.

Katoda tlenkowa składa się z podłoża (najczęściej niklu) i warstwy tlenków baru, strontu a niekiedy i wapnia. Między warstwą tlenków a podłożem tworzy się tzw. warstwa pośrednia, mogąca wywierać szkodliwy wpływ na pracę lampy.

Nie stosuje się bezpośredniego pokrycia katody tlenkami Ba, Sr, Ca ze względu na ich higroskopijność. Tlenki metali Ba, Sr, Ca na podłożu niklowym powstają wskutek rozkładu węglanów Ba, Sr, Ca. Bardzo ważne jest zapewnienie czystości węglanów [1,2], gdyż od spełnienia tego warunku zależy emisja katody tlenkowej.

Na pokrycia katod stosuje się węglany podwójne Ba-Sr i węglany potrójne Ba-Sr-Ca. Otrzymuje się je w reakcji strąceniowej poprzez działanie roztworem węglanu sodu na mieszaninę azotanu Ba-Sr lub Ba-Sr-Ca:



Jak już wspomniano, ważna jest czystość węglanów. Jest zatem oczywiste, że ich czystość zależy od czystości użytych do reakcji strąceniowej reagentów:” azotanów i węglanu sodu. Ubocznie powstający azotan (V) sodu powinien być możliwie dobrze usunięty z osadu węglanów, dlatego węglany należy przemywać czystą wodą.

Pierwszym etapem prac w PWL było uzyskanie węglanów. Zdecydowano się na węglany podwójne Ba-Sr.

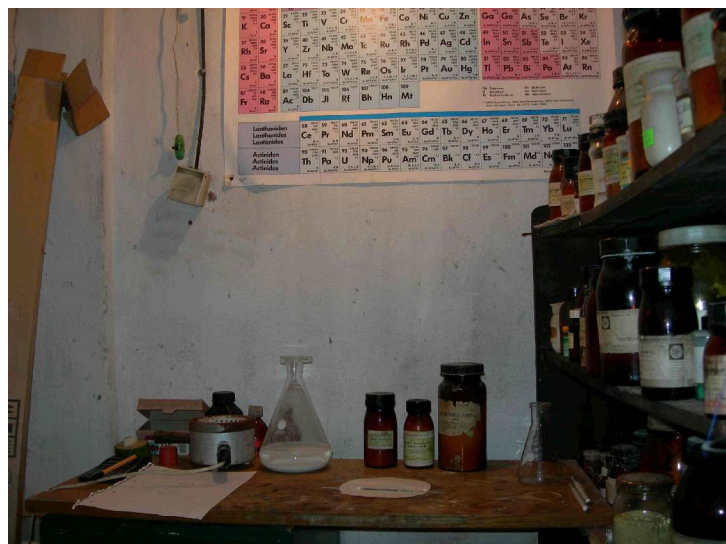
W literaturze można było znaleźć parę istotnych informacji odnośnie ich preparatyki. [3] podaje, że najkorzystniej jest wykonywać strącanie z roztworów  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$  o stężeniu 0,5 mol/dm<sup>3</sup> w temperaturze 92°C (ze względu na najmniejsze wymiary kryształów węglanów, które w tych warunkach mają długość rzędu 2μ), nie podając jednak stężenia węglanu sodu ani szybkości mieszania, ograniczając się jedynie do stwierdzenia, że nie wpływa ona zasadniczo na przebieg strącania.

Węglany Ba-Sr otrzymano następująco.

W kolbie miarowej o objętości 100 ml rozpuszczono 13,07g (0,05 mol) azotanu baru  $Ba(NO_3)_2$ . W drugiej kolbie 100 ml rozpuszczono 10,6g (0,05 mol) azotanu strontu  $Sr(NO_3)_2$ . Tym samym stężenia azotanów wynosiły 0,5 mol/dm<sup>3</sup>.

W innym naczyniu rozpuszczono 10,7 g węglanu sodu  $Na_2CO_3$  (około 0,1 mol) w 150 ml wody.

Wszystkie odczynniki miały czystość „czysty”.



Fot.1. Strącone węglany Ba-Sr

Następnie roztwory obu azotanów połączono, ogrzano do ok. 40°C i przesączono celem usunięcia zanieczyszczeń fizycznych, nierozpuszczalnych w wodzie. Tak samo przesączono roztwór węglanu sodu.

Następnie oba roztwory ogrzano do 92 °C, kontrolując temperaturę termometrem a następnie mieszając dodawano roztwór węglanu sodu do roztworów azotanów. Zaszły reakcje strąceniowe, prowadzące do powstania węglanów podwójnych Ba-Sr.

Wytrącone węglany opadły na dno naczynia; klarowna ciecz znad ich osadu została zlana i dodana została porcja czystej wody. Następnie całość wymieszano i znów po sedymentacji węglanów zdekantowano klarowną ciecz znad osadu.

Operację odmywania węglanów powtórzono 12 razy.

Wielkość kryształów węglanów potrójnych skontrolowano pod mikroskopem. Kryształy miały postać igiełek nie dłuższych niż 2μ.

Następnie węglany odsączono i wysuszono w temperaturze około 100°C. Wysuszone i rozdrobnione węglany przeniesiono do słoika z ciemnego szkła opatrując etykietką z datą otrzymania.

Węglany nakłada się na rdzeń katody w postaci suspensji, to jest zawiesiny węglanów w odpowiednio rozcieńczonym lepiku, najczęściej nitrocelulozowym.

Węglany wraz z lepikiem i rozcieńczalnikiem powinny być mielone w młynie kulowym.

W PWL pastę sporządzono w skali mikro, bez mielenia. Użyto 3 cm<sup>3</sup> lepiku oraz 4,5 cm<sup>3</sup> octanu butylu jako rozcieńczalnika i dodano węglany potrójne. Ponieważ nie znaleziono przepisu na suspensję, podającego ile gramów węglanów należy użyć ilość tą dobrano w zasadzie przypadkowo.

Suspensja była wytrząsana w ciągu dwóch dni kilkanaście razy po kilkanaście minut celem możliwie dobrego wymieszania.



Fot.2. Suspensja węglanowa (po lewej)

Kolejną czynnością było sporządzenie lampy próbnej do badania emisji.

Katoda była badana w układzie próbnej diody szklanej. System elektrod został dokładnie umyty: dwukrotnie w czterochloroetylenie i dwukrotnie w alkoholu. Dodatkowo, ze względu na obawę zanieczyszczenia podłoża chlorem [1] został jednokrotnie wygotowany w wodzie destylowanej.



Fot.3. Wygotowywanie systemu w wodzie destylowanej

Następnie na anodę zostały naniesione próbki luminoforów :czerwonego, niebieskiego i zielonego w formie zawiesiny w izopropanolu.

Następnie naniesiono suspensję węglanową na podłożo niklowe katody, co zostało wykonane przez malowanie.

Skontrolowano naniesione próbki luminoforów w świetle lampy ultrafioletowej (tzw. ultrafiolet banknotowy) i zatopiono system w rurce szklanej, po czym znów skontrolowano próbki luminoforów w świetle UV. Stwierdzono częściowe odpadnięcie luminoforu zielonego i niebieskiego, co wskazuje na zbyt dużą gęstość pokrycia. Lampę zamocowano w kanale próżniowym zestawu pompowego i rozpoczęto pompowanie.



Fot.4. Widok układu testowego

Gdy próżnia osiągnęła wartość  $8 \cdot 10^{-6}$  Tr palnikiem ręcznym ogrzewano lampę celem odgazowania szkła. Odgazowanie spowodowało wzrost ciśnienia powyżej  $1,2 \cdot 10^{-5}$  Tr. Podczas wygrzewania próżnia poprawiała się jednak, osiągając znów  $8 \cdot 10^{-6}$  Tr. Następnie przystąpiono do formowania katody. W tym celu podano napięcie żarzenia ok. 2V. Nastąpił rozkład węglanów połączony ze wzrostem ciśnienia do ok.  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr, jednak w ciągu kilkadziesiąt sekund próżniomierz wskazał  $8 \cdot 10^{-6}$  Tr. Podano więc napięcie anodowe 160V przez rezystor  $2,47k\Omega$  i stwierdzono przepływ prądu emisyjnego z jednoczesnym świeceniem

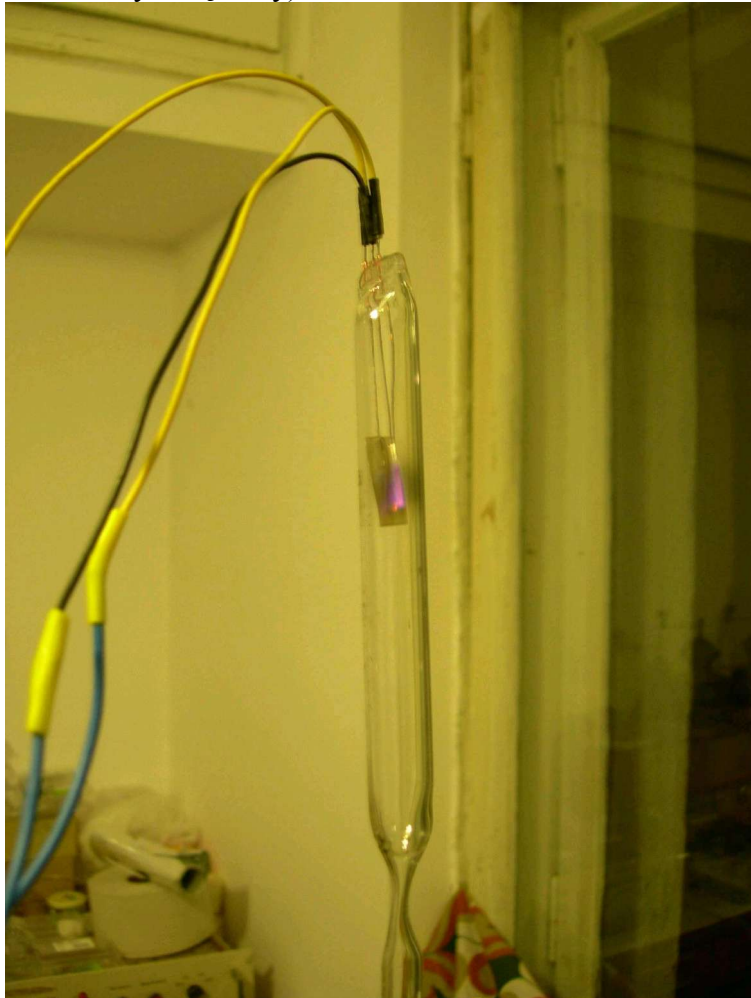
gazu w bańce na fioletowo. Prąd emisyjny wzrastał (do ok. 1,5 mA), jednak w pewnym momencie gwałtownie zaczął maleć z jednoczesnym zwiększeniem fioletowej poświaty. Zwiększono żarzenie do ok. 2,2V celem zapobieżenia zatruciu katody, jednak po krótkim czasie okazało się, że napyła się metal katody na bańkę.

Wyłączono żarzenie.

Podejrzewano, że świecenie połączone z zatruciem jest związane z desorpcją gazów z anody. Włączono ponownie żarzenie ustalając napięcie ok. 1,5V. Nastąpiło jak poprzednio świecenie i zatrucie.

Odłączono więc żarzenie z postanowieniem, że nie będzie ono włączone do momentu nim próżnia nie poprawi się do wartości  $5 \cdot 10^{-6}$  Tr. Ponieważ poprawa próżni nie następowała wysunięto wniosek, że w układzie występuje nieszczelność. Test z polewaniem złącz acetonem wykazał nieszczelność przy spłaszczeniu. Miejsce nieszczelności posmarowano smarem próżniowym, co zaowocowało szybką poprawą próżni do wartości  $3 \cdot 10^{-6}$  Tr.

Włączenie żarzenia wykazało szybką aktywację, przy czym już po krótkim formowaniu emisja wyniosła ok. 0,5 mA przy 1,2V żarzenia i ok. 200V napięcia anodowego (rezystor  $2 \cdot 47k\Omega$  był włączony).



Fot.5. Emisja z katody tlenkowej. Widoczne świecenie luminoforu czerwonego (punkt poniżej katody).

Przy tym napięciu żarzenia katoda świeci nieznacznie jaśniej niż w lampie AZ1. Jednocześnie z przepływem prądu anodowego dało się zaobserwować intensywne świecenie jednej z próbek luminoforu czerwonego. W ciemności świecenie wykazują też próbki pozostałych luminoforów. Świecenie znika przy wyłączeniu żarzenia lub odłączeniu napięcia anodowego.

Zaobserwowano także, że nawet przy znacznym obniżeniu temperatury katody (żarzenie ledwo dostrzegalne w ciemności) luminofor czerwony wykazywał nadal widoczne świecenie (mimo bardzo małego prądu emisji, rzędu dziesiątków  $\mu\text{A}$ ).

Wydaje się, że słabe świecenie pozostałych luminoforów było w dużej mierze spowodowane trującym działaniem napylonego metalu katody.

Przykładając zewnętrzne pole magnetyczne można było dostrzec lepsze świecenie luminoforu zielonego i niebieskiego, co sugeruje, że próbki te były ustawione mniej korzystnie względem emitującej powierzchni katody niż próbka luminoforu czerwonego.

Świecenie tych luminoforów było jednak dość słabe.

Pewien udział w słabym świeceniu pozostałych luminoforów ma też niewłaściwe dobranie grubości warstwy luminoforu i jego niezbyt dobra przyczepność.

Ogłędziny powierzchni katody przy wyłączonym napięciu żarzenia wykazały, że nałożona warstwa nie złuszczyła się, ale ma zdecydowanie za małą gęstość pokrycia. Oznacza to konieczność dodania węglanów do suspensji lub kilkukrotnego malowania katody.

Wnioski, jakie nasuwają się po przeprowadzeniu eksperymentu są następujące.

1. Wydaje się możliwe skonstruowanie elektronowego wskaźnika o czerwonej barwie świecenia ekranu a także wytwarzanie katod tlenkowych do tych wskaźników. Nie są tu konieczne bardzo znaczne wartości emisji ze względu na dużą wydajność luminoforu czerwonego.
2. Konieczne jest zwiększenie zawartości węglanów w suspensji. Otrzymane pokrycie jest bowiem zbyt cienkie, co jest jedną z przyczyn występowania różnic emisji poszczególnych miejsc katody.
3. Konieczne jest opracowanie metody nakładania ekranów luminescencyjnych
4. Sposób przeprowadzenia rozkładu węglanów nie jest tak krytyczny jak przypuszczano. Szybkość pompowania jest na tyle wystarczająca, że dwutlenek węgla odprowadzany jest z dostateczną szybkością. Obawa spieczenia warstwy emisyjnej [1] okazała się niesłuszna.
5. Wymagane są dalsze badania dotyczące preparatyki węglanów i pasty emisyjnej. Szczególnie interesujące byłoby zbadanie dwóch past (o równej zawartości węglanów) na bazie węglanów strąconych w PWL i węglanów o czystości dla TVC.
6. Wyjaśnienia wymaga kwestia wyżarzania podłoża w wodorze i na ile wpływa na równomierność emisji. Nie wystąpiło złuszczenie warstwy tlenków, czego obawiano się najbardziej.

Literatura:

[1] Podstawy konstrukcji i technologii lamp elektronowych –W. Barwicz, PWT 1957r.

[2] Technologia lamp elektronowych- T. Niemyski, PWT 1956r.

[3] H. Derko "Wpływ warunków strącania na strukturę węglanów ziem alkalicznych"- biuletyn techniczny ZWLE 1-2/1955