СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КАТОДОВ [1])

Джон П. Блюитт

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Развитие электронных приборов и в частности электронных ламп, производство которых за последнее время, пройдя стадии серийного, стало одним из массовых производств, возможно благодаря значительному усовершенствованию технологии оксидных катодов как подогревных, так и прямого накала, родоначальником которых был катод Венельта, опубликованный им еще в 1904 г.

За последние годы советская электровакуумная промышленность успешно освоила массовое производство ряда серий как приемно-усилительных, так и генераторных ламп с оксидными катодами, а также и ряда других электровакуумных приборов с оксидными катодами, как газотроны, тиратроны, катодные осциллографы, телевизионные трубки и т. д.

К сожалению, как в русской, так и в иностранной литературе до сих пор, если не считать устаревших обзоров Дешмана, Реймана (глава) и Шоттки, не было ни хороших руководств, ни даже обзорных статей, посвященных вопросам как технологии, так и теории оксидных катодов. Предлагаемый читателям перевод обзорной статьи Блюитта, сотрудника Всеобщей электрической компании (G. E. C. — Америка), является первой работой, заполняющей, правда лишь отчасти, этот пробел. Кроме того, этот обзор, снабженный к тому же достаточно полным списком литературы, поможет работникам наших институтов и заводов легче ориентироваться в существующем литературном материале, сильно разбросанном по многим журналам и часто дающем противоречивые результаты по одному и тому же вопросу, связанному с работой оксидных катодов.

Однако, необходимо указать на ряд моментов, либо не затронутых автором, либо упомянутых им вскользь. Так, например, Блюитт говорит лишь об „увенчавшихся в отдельных случаях успехом" попытках применения азида бария, из которого барий напыляется на окисленные металлические поверхности. Это, по сути говоря, и есть та разновидность оксидного катода, которая в виде бариевых дестилляционных катодов нашла широкое применение в так называемых бариевых лампах, массовое производство которых существует

---

[1]) J. Appl. Physics, **10**, 668 и 831, 1939. Перев. С. В. Лобанова и Н. Г. Сушкина под редакцией Б. М. Царева.

как у нас в Союзе, так и у ряда европейских фирм (например, Телефункен и Филипс). При этом в качестве источника бария используется не только азид бария, обладающий большим недостатком, а именно низкой температурой разложения (~120°), сколько, главным образом, либо металлический барий в медной или никелевой оболочке (Ni—Ba и Cu—Ba, см. Эспе и Кноль[18]), либо термитные таблетки, состоящие из смеси алюминатов бария (о которых автор упоминает лишь в связи с катодом Хэлла), окиси бария, перекиси бария и алюминиевой пыли (см. также Эспе и Кнолль[18]).

Несмотря на развитие оксидных катодов и значительное усовершенствование их массовой технологии, параллельно до сих пор ведется разработка и бариевых ламп с экономичным катодом.

В связи с упоминанием Блюиттом нового типа оксидного катода для газотронов, разработанного Хэллом, необходимо указать на разработку подобных катодов у нас в Союзе (см. Шапошников[13,17]) еще в 1932—1933 гг. и применение их в газотронах. В связи с этим в переводе сделаны некоторые дополнения.

Кроме того, в отдельных местах, в частности в таблице свойств щелочноземельных металлов, устаревшие данные по температурам плавления и работам выходов заменены в переводе более новыми и точными данными.

Литература, помещенная в конце статьи, дополнена рядом работ, появившихся в наших журналах в различное время.

Москва *Б. М. Царев*

1. ВВЕДЕНИЕ

Больше трети столетия прошло с тех пор как Венельт[1] опубликовал (1904 г.) свои наблюдения, согласно которым нить, покрытая окислом щелочноземельного металла, является хорошим источником термоэлектронов уже при сравнительно низких температурах.

Непрекращающийся с тех пор поток публикаций, посвященных этому вопросу, может характеризовать техническое значение этого открытия. И все же, несмотря на большое количество тщательно выполненных опытов, механизм, который приводит к активации оксидного катода, в настоящее время понят еще далеко неполно. Влияние непредвиденных факторов привело к накоплению большого количества противоречивых данных и к общему заключению, что механизм активации оксидного катода является сложным процессом.

Мы будем оперировать, главным образом, фактами, полученными за последнее десятилетие. За это время появилось несколько обзорных работ, наиболее полными из которых являются работы Шоттки, Роте и Симона[7], Дэшмана[9], Гертса[11], Реймана[13] и Де-Бура[14]. В этих статьях могут быть найдены наиболее существенные ссылки на ранние работы.

Настоящая статья начинается с краткого обзора по технике оксидных катодов и затем переходит к обсуждению различных частных вопросов.

В этой работе, вместо того чтобы писать „барий“ и подразумевать под этим или барий, или стронций, или кальций, или любое

Таблица 1

Физико-химические свойства щелочноземельных металлов

	Ba	Sr	Ca
Атомный вес	137,36	87,63	40,08
Температура плавления (Гофман и Шульце, 1935)	977° K	1 044° K	1 124° K
Теплота сублимации в *кг кал*	44,5 (Ван Лимпт, 1936)	37,8 (Теплота испарения, Келли, 1935)	42,9 (Келли, 1935)
Давление паров: $\lg p$ (p в *мм* Hg)	$7{,}83 - \frac{9\,727}{T}$ (Ван Лимпт, 1936)	$11{,}98 - \frac{8\,250}{T} - 1{,}27 \lg T$ (Келли, 1935)	$10{,}78 - \frac{9\,350}{T} - 0{,}66 \lg T - 1{,}5\ 10^{-4} T$ (Келли, 1935)
Скорость испарения $\lg M$ (M в *г/см²сек*, рассчитано по давлению паров)	$7{,}67 - \frac{9\,727}{T} - 0{,}5 \lg T$	$11{,}72 - \frac{8\,250}{T} - 1{,}77 \lg T$	$10{,}35 - \frac{9\,350}{T} - 1{,}16 \lg T - 1{,}5\ 10^{-4} T$
Ионизационный потенциал в eV	5,19	5,67	6,09
Работа выхода в eV	2,52 (Андерсон, 1938; ср. также Кэшман и Бессе, 1939)	2,1 ? (Беккер, 1935)	2,7 (Джемиссон и Кэшман, 1936)

их сочетание, как это было принято раньше, мы будем пользоваться символом (BaSrCa), что будет обозначать „барий, или стронций, или кальций". В соответствии с этим символ (BaSr) будет обозначать „барий или стронций" и т. д. Таким образом, мы минуем возможность отнести результаты экспериментов к тем условиям, при которых они не были проверены.

В табл. 1 и 2 приведена краткая сводка тех свойств (BaSrCa) и их окислов, которые представляют особый интерес в связи с оксидными катодами.

2. КРАТКИЙ ОБЗОР ПО ТЕХНИКЕ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

Окислы щелочноземельных металлов в присутствии воздуха химически неустойчивы; поэтому оксидные катоды обычно изготовляются путем нанесения на металлический керн щелочноземельных карбонатов, нитратов или гидратов окисей.

Таблица 2

Физико-химические свойства щелочноземельных оксидов

	BaO	SrO	CaO
Молекулярный вес	153,36	103,63	56,08
Температура плавления (Шумахер, 1926)	2 196° K	2 703° K	2 845° K
Теплота сублимации в *кг кал*	90 (Классен и Венеманс, 1933)	117 (см. раздел 3, г)	128 (см. раздел 3, г)
Давление паров lg *p* (*p* в *мм* Hg)	$8{,}87 - \frac{19\,700}{T}$ (Классен и Венеманс, 1933)	$10{,}00 - \frac{25\,500}{T}$ (см. раздел 3, г)	$10{,}40 - \frac{2\,800}{T}$ (см. раздел 3, г)
Скорость испарения lg *M* (M в *г/см²сек*, рассчитано по давлению паров)	$8{,}73 - \frac{19\,700}{T} - 0{,}5 \lg T$	$9{,}77 - \frac{25\,500}{T} - 0{,}5 \lg T$	$10{,}04 - \frac{28\,000}{T} - 0{,}5 \lg T$
Теплота образования в *кг кал*	133	141	152
Теплота диссоциации[1]) паров в *кг кал*	147	~ 125	~ 126

Такой катод затем прокаливается в вакууме для превращения этих соединений в оксиды; выделяющиеся при этом газы откачиваются, после чего катод „активируется". Активация может состоять в дальнейшем прокаливании, приложении анодного напряжения для съема анодного тока, бомбардировке в газовом разряде и в других подобных процессах. В результате получается катод, который при температуре 1 000° K эмитирует электроны также интенсивно, как вольфрамовая нить при температуре 2 300° K. Зависимость тока эмиссии обыкновенного оксидного катода от температуры дана на рис. 1, где для сравнения нанесены соответствующие кривые для вольфрама, торированного вольфрама и катодов с ториевым покрытием. Наряду с низкой рабочей температурой оксидный катод обладает высокой эффективностью. Оксидный катод, работающий при 1 000° K, эмитирует примерно 100 mA с 1 *см²* с эффективностью порядка 20 mA/W.

[1]) Теплота диссоциации паров рассчитана из термохимического цикла, включающего теплоту сублимации оксида, теплоту диссоциации паров оксида, теплоту сублимации металла, теплоту диссоциации O_2 (118 *кг кал*) и теплоту образования оксида.

Вольфрамовый катод 2 300° К дает примерно ту же эмиссию, но эффективность его меньше 1 mA/W. Высокая эффективность оксидных катодов привела к их широкому применению в электронных лампах. Оксидное покрытие особенно ценно в тех случаях, когда катод должен иметь эквипотенциальную поверхность и поэтому не может нагреваться прямым накалом. Такой катод косвенного накала принимает обычно форму полого металлического цилиндра с нанесенным снаружи покрытием, подогреваемого изнутри изолированной вольфрамовой нитью.

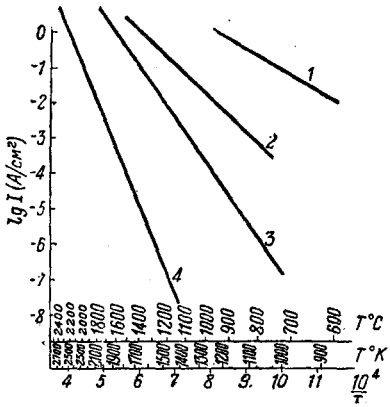

Рис. 1 Термоионная эмиссия различных катодов

1 — оксидное покрытие, *2* — ториевое покрытие, *3* — торированный вольфрам, *4* — вольфрам

Полезный срок службы оксидного катода, работающего при температуре 1 000° К, составляет обычно несколько тысяч часов. В конце этого срока эмиссия сразу резко падает до очень малой величины. При этом иногда наблюдается исчезновение оксидного покрытия, а иногда внешний вид катода остается почти тем же, что и в начале срока службы.

3. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

а) Измерение температуры

Резкие изменения большинства свойств окислов при изменениях температуры заставляют стремиться к возможно более точному определению последней. Теплопроводность окислов значительно меньше теплопроводности металлов. Поэтому методы измерения температуры, основанные на соприкосновении термопары или термометра сопротивления с оксидной поверхностью, связаны с чрезмерным охлаждением точек соприкосновения и приводят к значительным ошибкам. Вследствие этого для определения температуры оксидной поверхности обычно применяют методы, основанные на использовании излучательных свойств катода. Наиболее употребительны следующие три стандартных метода.

1. Прямое пирометрическое измерение температуры поверхности покрытия. При оптическом пирометрировании следует внести существенную поправку на спектральную излучательную способность покрытия. Для пирометрирования по интегральному излучению необходимо знать интегральную излучательную способность.

2. Измерение мощности накала. Если мы знаем интегральную излучательную способность, то можно написать:

$$\text{Мощность накала на 1 см}^2 \text{ поверхности} = e\sigma T^4, \qquad (3,1)$$

где e — интегральная излучательная способность, σ — постоянная Стефана, равная $5{,}72 \cdot 10^{-5}$ *эрг/см² сек град⁴*.

Как мы увидим ниже, e также является не постоянной величиной, а функцией температуры.

3. Определение температуры поверхности оксида по температуре металлического керна. Температура керна катода легко может быть определена либо непосредственным пирометрированием свободных от оксида мест его поверхности, либо измерением его электрического сопротивления.

В табл. 3 приведены яркостные температуры и удельные сопротивления в зависимости от истинной температуры для некоторых металлов, обычно употребляющихся в качестве материала керна. Температура T оксидной поверхности может быть рассчитана теперь из баланса подводимого и излучаемого тепла

$$\frac{k}{d}(T' - T) = e\sigma T^4, \qquad (3,2)$$

где T' — температура керна, k — теплопроводность оксида, d — толщина оксидного слоя, e — интегральная излучательная способность, σ — постоянная Стефана.

Разность $T' - T$, т. е. перепад температур в оксидном слое, может достигать ста и более градусов, так что ни в коем случае нельзя с уверенностью считать a priori температуру поверхности оксида равной температуре керна.

б) Излучательная способность

Все три упоминавшихся выше метода определения температуры требуют знания того или другого излучательного коэфициента. Неопубликованные измерения, проделанные в лаборатории GEC, показывают, что спектральная излучательная способность для $\lambda = 0{,}665\mu$ (применяющейся при оптическом пирометрировании) лежит в пределах между 0,5 и 0,7 для тонких покрытий из оксидов (BaSr) на металлических кернах. Результатом этого является необходимость внесения поправки порядка 30° при 1 100° К для получения истинной температуры из температуры, отсчитанной по пирометру.

Спектральная излучательная способность e_λ может быть определена из спектрального коэфициента отражения r_λ по соотношению

$$e_\lambda + r_\lambda = 1.$$

Прескотт и Моррисон[18] описали удобный метод для измерения коэфициентов отражения. Катод помещается в камеру, стенки которой покрыты диффузно-рассеивающим материалом (белый бархат). Внутри камера освещается несколькими лампами накаливания. Катод и часть стенки, находящаяся за ним, наблюдаются в оптический пирометр. Если S и T — кажущиеся температуры катода и фона, измеренные по пирометру, то коэфициент отражения может быть найден из следующего соотношения, основанного на формуле Вина:

$$r_\lambda = \exp\left[\frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{S}\right)\right],$$

где $C_2 = 1{,}432$ *см град*.

Таблица 3

Температуры плавления, яркостные температуры и удельные сопротивления наиболее употребительных материалов керна

	Яркостная температура в °К [1]					Удельное сопротивление в *ом·см* 10^6 [2]		
T°K	W	Mo	Ta	Pt	Ni	W	Mo	Ta
273	—	—	—	—	—	5,00	5,14	12,56
300	—	—	—	—	—	5,65	5,78	13,85
400	—	—	—	—	—	8,06	8,15	—
500	—	—	—	—	—	10,56	—	—
600	—	—	—	—	—	13,23	—	—
700	—	—	—	—	—	16,09	—	—
800	—	—	—	—	—	19,00	—	—
900	—	—	—	—	—	21,94	—	—
1 000	966	958	967	950	956	24,93	23,9	44,1
1 100	1 058	1 049	1 060	1 037	1 047	27,94	—	47,3
1 200	1 149	1 139	1 152	1 124	1 137	30,98	29,5	51,0
1 300	1 240	1 228	1 242	1 211	1 226	34,08	—	54,8
1 400	1 330	1 316	1 332	1 296	1 315	37,19	35,2	59,0
1 500	1 420	1 403	1 421	1 381	1 403	40,36	—	62,4
1 600	1 509	1 489	1 508	1 466	—	43,55	41,1	65,8
1 700	1 597	1 574	1 596	1 551	—	46,78	—	69,3
1 800	1 684	1 658	1 682	1 634	—	50,05	47,0	72,5
1 900	1 771	1 741	1 767	1 717	—	53,35	—	75,8
2 000	1 857	1 824	1 852	—	—	56,67	53,1	78,9
2 100	1 943	1 905	1 933	—	—	60,06	—	82,0
2 200	2 026	1 986	2 018	—	—	63,48	59,2	85,2
2 300	2 109	2 065	2 099	—	—	66,91	—	88,3
2 400	2 192	2 143	2 181	—	—	70,39	65,5	91,3
2 500	2 274	2 220	2 261	—	—	73,91	—	94,4
2 600	2 356	2 297	2 341	—	—	77,49	71,8	97,4
2 700	2 437	2 373	2 421	—	—	81,04	—	100,2
2 800	2 516	2 448	2 499	—	—	84,70	—	102,9
2 900	2 595	—	2 575	—	—	88,33	—	105,6
3 000	2 673	—	2 652	—	—	92,04	—	108,7
3 200	2 827	—	2 803	—	—	99,54	—	113,9
3 400	2 978	—	—	—	—	107,2	—	—
3 600	3 165	—	—	—	—	115,0	—	—
Температура плавления °К . .	3 653	2 895	3 269	2 046	1 725	—	—	—

[1]) Яркостные температуры: W — Форсайт и Уорсинг, Astrophys. J., **61**, 146, 1925; Mo — Уорсинг, Phys. Rev., **28**, 190, 1926; Ta — Мальтер и Лэнгмюр, Phys. Rev., **55**, 743, 1939; Pt и Ni — Форсайт, Int. Crit. Tab., Vol. V., p. 245.

[2]) Удельные сопротивления: W — Джонс и Лэнгмюр, Gen. Elec. Rev., **30**, 354, 1927; Mo — Уорсинг, Phys. Rev., **28**, 190, 1926; Ta — Мальтер и Лэнгмюр, Phys. Rev., **55**, 743, 1939.

Если катод накален, то в эту формулу необходимо ввести дополнительный член, учитывающий тот факт, что катод не только отражает, но и излучает свет данной длины волны λ.

К сожалению, Прескотт и Моррисон применяли этот метод только к специальному типу катодов, в которых оксидное покрытие было смешано с мелким никелевым порошком. Вследствие этого полученная ими для спектральной излучательной способности величина 0,64 вряд ли может быть особенно широко применима для других типов оксида.

Для величины интегральной излучательной способности имеется ряд различных данных.

Дэшман[9] ссылается на следующее соотношение между излучательной способностью и температурой, применяемое Western El. Co. для своих электронных ламп:

$$e = 0{,}4 + 2{,}5 \cdot 10^{-4} T$$

(для температур T, лежащих в пределах от 800 до 1 200° К).

Эта формула применима для покрытий из смеси окислов бария и стронция на кернах, состоящих из 95% Pt и 5% Ni.

Патай и Томашек[15] измеряли интегральную излучательную способность катодов, изготовленных путем осаждения коллоидальной суспензии, и получили значение $e = 0{,}5$. Эта величина была получена из наблюдений изменения температуры поверхности оксидного катода при введении в лампу газа с известной теплопроводностью.

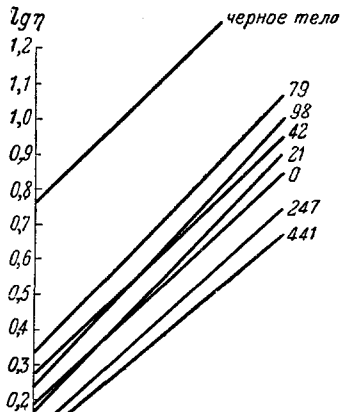

Рис. 2

Зависимость от температуры интегрального излучения в ваттах с 1 *см*² для BaO+SrO (59%—молекулярное содержание SrO) на никелевом керне. Справа указаны толщины покрытия в микронах (Клаузинг и Людвиг [12])

Наиболее полное из всех опубликованных исследований излучательной способности окислов (BaSr) проведено Клаузингом и Людвигом[12], которые изучали покрытия различных толщин из SrO и BaO+SrO на никелевых полосках. В этих опытах вся экспериментальная лампа, изготовленная из кварца, нагревалась до температуры катода, благодаря чему удавалось избежать перепада температуры в оксидном покрытии.

Клаузинг и Людвиг показали, что в общем интегральное излучение может быть описано выражением вида

$$\eta = pT^q, \tag{3,3}$$

где величина p лежит в интервале от 10^{-3} до 10^{-8} *эрг/см² сек·град*^{q}, а q изменяется в пределах от 3,3 до 4,9 в зависимости от толщины оксидного слоя. Результаты некоторых из измерений величины η как функции температуры приведены на рис. 2. Если мы отложим отношение интегрального излучения к излучению черного тела при той

же температуре (т. е. интегральную излучательную способность) в зависимости от толщины покрытия, то результаты дадут кривую, представленную на рис. 3. От значения (при толщине покрытия, равной нулю), характеризующего чистый никель, излучательная способность возрастает до максимума, равного 0,38 при толщине слоя примерно в 75 μ (вес карбонатного покрытия 1,0 *мг/см*²), и потом понижается, пока при толщине в 300 μ и более не установится на некоторой постоянной величине, равной примерно 0,2.

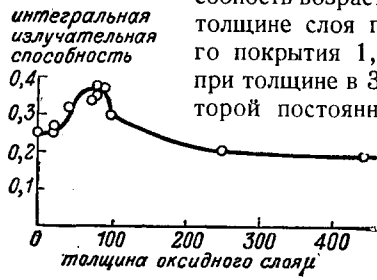

Рис. 3

Зависимость интегральной излучательной способности BaO+SrO от толщины покрытия (T=1 100°K) (Клаузинг и Людвиг[12])

Те же авторы провели измерения спектральной излучательной способности ($\lambda = 0{,}665$ μ), которые дали для тонких покрытий (порядка 30 μ) величину от 0,5 до 0,6. С возрастанием толщины спектральная излучательная способность резко падает до значения 0,1 для покрытий более толстых, чем 150 μ.

Из сопоставления экспериментальных данных мы можем с большей или меньшей уверенностью установить, что обычные оксидные катоды с толщиной покрытия порядка $4 \cdot 10^{-2}$ *см* (что соответствует примерно 4 *мг/см*² оксида) характеризуются следующими величинами: спектральная излучательная способность $\sim 0{,}5$ для $\lambda = 0{,}665$ μ; интегральная излучательная способность $\sim 0{,}3$.

в) Теплопроводность

Если известна излучательная способность оксидного покрытия, то достаточно определить мощность накала и температуру керна для того, чтобы рассчитать теплопроводность покрытия. Температура поверхности оксида может быть найдена из приведенного выше уравнения (3,1). Подставляя это значение и известную температуру T' керна в уравнение (3,2), мы можем подсчитать теплопроводность k.

Патаи и Томашек[15] дают для весьма плотного покрытия, полученного при осаждении коллоидальной суспензии, значение теплопроводности, лежащее между 0,00012 и 0,0013 *кал/град·сек см*². Клаузинг и Людвиг[12] дают лишь одно значение, равное 0,00034 *кал/град·сек см*². Нет никаких данных об изменении этой величины с температурой.

г) Скорость испарения и упругость паров

Срок службы катода часто определяется испарением его оксидного покрытия. Неудивительно поэтому, что целый ряд исследований (Арнольд[3], Томпсон и Армстронг[7], Рееринк (см. Цвиккер[7]), Классен и Венеманс[12]) был посвящен скорости испарения окислов щелочноземельных металлов. Наилучшие измерения были проделаны с чистым BaO, так как он обладает упругостью паров примерно

в 1 000 раз большею, чем SrO и CaO. В течение некоторого времени для BaO считались наиболее точными измерения, проделанные Классеном и Венемансом. Однако, в настоящее время эти результаты оспариваются Германом[16]. Их наблюдения согласуются при 1 400° К и расходятся в областях, лежащих выше и ниже этой точки. Кривая Германа соответствует теплоте испарения в 119 *кг кал*, в то время как по Классену и Венемансу эта величина равна только 90 *кг кал*. Камнем преткновения в измерениях этого типа являются обычно измерения температуры. Классен и Венеманс испаряли оксид изнутри платинового цилиндра, нагреваемого током высокой частоты, на охлаждаемую кварцевую поверхность.

Температура внешней поверхности платинового цилиндра определялась пирометрированием; эта температура принималась и за температуру поверхности оксида. Такое допущение может привести к серьезным ошибкам при наличии температурного градиента в оксидном слое.

Герман стремился обойти эту трудность и пирометрировал пятно из Cr_2O_3, нанесенное на поверхность оксида. Излучательная способность Cr_2O_3 известна, она равна 0,8 и не меняется с температурой. Этот метод, однако, встречает свои возражения (ср. Блюитт, Либхавский и Хеннели[18]), так как пятно Cr_2O_3, вследствие своей более высокой излучательной способности, охлаждается ниже температуры оксида.

Поскольку все эти соображения не позволяют сделать достоверных выводов из полученных противоречивых данных, Блюитт, Либхавский и Хеннели[18] применили метод Кнудсена. В пределах ошибок эксперимента их результаты подтверждают величины, полученные Классеном и Венемансом. Скорость испарения BaO дается уравнением:

$$\lg m\sqrt{T} = -\frac{19\,400}{T} + 8{,}48 \qquad (m \text{ — в } г/см^2\ сек).$$

С помощью уравнения кинетической теории

$$p = m\left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

давление паров BaO может быть выражено следующим образом:

$$\lg p = -\frac{19\,400}{T} + 8{,}63 \qquad (p \text{ — в } мм\ \mathrm{Hg}).$$

Измерения скоростей испарения SrO и CaO были проделаны Классеном и Венемансом[12] с применением той же аппаратуры, что и для BaO. Результаты проведенных измерений дают довольно значительный разброс точек, что объясняется низкими, едва измеримыми скоростями испарения.

Однако, значение теплоты испарения можно со значительной достоверностью определить хотя бы из одного измерения упругости паров с помощью следующего термодинамического соотношения:

Изменение свободной энергии при испарении твердого тела определяется выражением:

$$\Delta F = -RT\ln p = \Delta H - T\cdot\Delta S,$$

где p — упругость паров, ΔH — теплота сублимации, ΔS — изменение энтропии.

Используя третий принцип термодинамики, значения энтропии, данные Келли[14] (Bull. 394), и предположение, что разность удельных теплоемкостей для твердого и газообразного состояний равна $3R$ (ср. Мейер и Уинтнер[17]), оказывается возможным рассчитать ΔS, а следовательно и ΔH.

Мы получаем тогда:

для SrO

$$\Delta H = 117 \text{ кг кал},$$

для CaO

$$\Delta H = 128 \text{ кг кал},$$

с возможной ошибкой порядка 8%. На рис. 4 нанесены экспериментальные точки для испарения SrO и CaO, полученные Классеном и Венемансом; однако, вместо линий, нанесенных самими авторами в качестве наилучших, соответствующих их эксперименту, на рисунке проведены линии, соответствующие рассчитанным величинам теплот испарения.

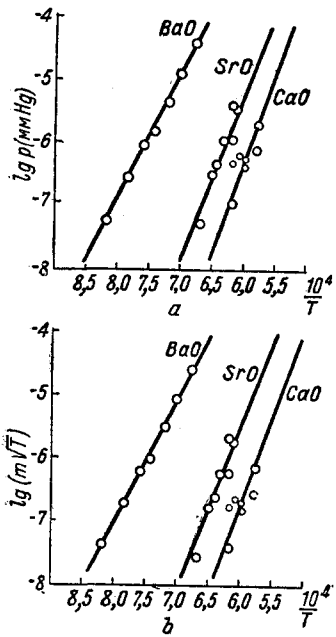

Рис. 4

a — упругости паров щелочноземельных окислов, *b* — скорости испарения щелочноземельных окислов (Классен и Венеманс[12])

Из смеси SrO и BaO испаряется преимущественно BaO, так что поверхностный слой остается состоящим из одного только SrO (Классен и Венеманс[12]). Это было подтверждено также электронографическими исследованиями Гертнера[14] и Дербишайра[17].

Свойства смесей оксидов рассматриваются ниже, в разделе 6.

4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

а) Электропроводность; теория электропроводности и термоионной эмиссии

Некоторое представление о путанице, которая существует в вопросе об электропроводности, может быть получено из рис. 5, представляющего литературные данные об электропроводности BaO или смесей BaO и SrO. Однако, с учетом некоторых факторов эти

результаты можно несколько упорядочить. Ранние измерения Хортона[2] и измерения Шпаннера[4] проводились на воздухе и потому относятся, вероятно, к смеси BaO с другими соединениями Ba. Измерения Беккера[10], Реймана и его сотрудников[9,10] и Клаузинга (см. книгу Де-Бура, ссылка 2 на стр. 285 русского издания 1936 г.) были проведены с оксидными покрытиями на нитях при наличии больших температурных градиентов. Температурные перепады, особенно при низких температурах, приводят к значительным поляризационным эффектам, которые могут исказить полученные результаты. Часто наблюдаются значительные отклонения от закона Ома, т. е. зависимость проводимости от приложенного напряжения. Крочек и Любке[9] применили остроумный метод для определения проводимости оксидного слоя, используя тепловое равновесие между нагревающим действием тока проводимости в оксидном слое и охлаждающим действием тока эмиссии. Полученные ими значения проводимости имеют весьма большой разброс. Это, повидимому, может быть объяснено тем, что разные образцы изготовлялись различными способами. Вследствие этого кривая, отмеченная их именами на рис. 5, передает лишь качественный ход полученных результатов. Измерения Блюитта проводились с неактивированным BaO в слабо прессованных объемах. Измерения Мейера и Шмита[11] были проведены с тонким слоем BaO, зажатым между двумя никелевыми блоками, поддерживаемыми при той же температуре. Поляризационные помехи были устранены применением тока высокой частоты. Таким образом, эти измерения являются, повидимому, наилучшими из могущих быть проведенными. Следует, однако, отметить, что нельзя приписывать определенное значение удельного сопротивления веществу, подобному BaO, которое не было изготовлено в виде большого монокристалла. Величина проводимости имеет смысл только при точном знании размеров частиц, степени сжатия порошка и количества содержащихся в нем примесей. Крочек и Любке наблюдали уменьшение проводимости окиси бария с ростом частиц, указывающее на то, что поверхностная проводимость составляет значительную долю общей проводимости.

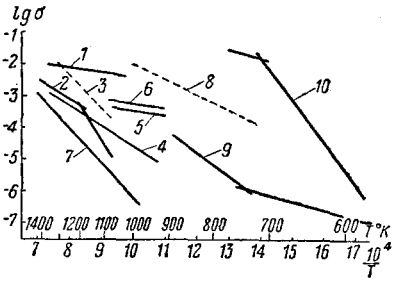

Рис. 5. Электропроводность BaO и BaO + SrO

1 — активированный BaO (Мейер и Шмит); *2* — неактивированный BaO (Мейер и Шмит); *3* — электропроводность оксидного покрытия катода. Линия проведена через большое число широко разбросанных точек, полученных при измерениях с различными катодами (Крочек и Любке[9]); *4* — электропроводность штабика BaO на воздухе (Шпаннер[4]); *5* — активированный BaO на катоде (Клаузинг, см. книгу Де-Бура, стр. 285—286); *6* — электропроводность BaO на катоде после 1 000-часовой работы. В источнике не указано, в каком интервале температур проведены измерения, относящиеся к кривым *5* и *6* (Клаузинг, см. книгу Де-Бура, стр. 285—286); *7* — электропроводность слабо прессованного штабика BaO в вакууме (Блюитт, не опубликовано); *8* — электропроводность покрытия из BaO + SrO на нити. В источнике не указана толщина оксидного слоя; при нанесении линии предполагалось, что она равна 0,5 *мм* (Рейман и Трелоур[10]); *9* — покрытие из BaO + SrO на катоде (Беккер и Сирс, см. Беккер[10]); *10* — электропроводность штабика BaO на воздухе (Хортон[2])

Об электропроводности SrO и CaO можно сказать немного. Измерения с этими окислами (Хортон[2] и Шпаннер[4]) вызывают много возражений, так как они проводились на воздухе. Они показывают все же, что проводимость SrO на порядок ниже, чем проводимость BaO, а у CaO она еще меньше.

Измерения Мейера и Шмита[11] показали, что проводимость оксида бария в активированном состоянии значительно больше, чем в неактивированном. Предполагается, что при активации окиси бария возникает излишек свободного бария, и происходящий рост электропроводности аналогичен тому, который наблюдается у других полупроводников в присутствии стехиометрического излишка их электроположительной компоненты.

Вопрос о природе электропроводности дискутировался многими авторами. Скорость активации оксидного катода обычно возрастает при отборе электронного тока. Это наводит на мысль, что в оксидном слое течет ионный ток, который приводит к выделению свободного (BaSrCa) на поверхности керна. Гаррис (см. Беккер[8]) обнаружил барий и стронций, действительно проникшие в керн оксидного катода, с которого отбирался сильный ток. В тех же случаях, когда катод только прокаливался без отбора тока, барий и стронций в его керне не обнаруживались. Если, с другой стороны, изменить направление тока в оксидном слое, посылая на катод электроны от внешнего источника, электролиз должен привести к появлению слоя свободного бария на поверхности оксида. При этом должны наблюдаться те же изменения в активности катода, как и при напылении бария от внешнего источника. Беккер[8] и Беккер и Сирс[10] показали, что это действительно имеет место. Им удалось также показать, что количество бария, находящегося на поверхности, пропорционально заряду, прошедшему через слой оксида. Этот факт иллюстрируется кривой зависимости активного катода от величины прошедшего заряда. Для весьма различных сил тока были получены значения, укладывающиеся на одну кривую. Из этих измерений Беккер[8] заключает, что примерно 0,4% всего тока при 800° К переносится ионами Ba. Эта величина связана с предположением, что активация определяется присутствием моноатомного слоя Ba на поверхности оксида и с весьма грубой оценкой общей величины поверхности оксида.

Берденникова[11] проводила химические измерения общего количества высаждающегося чистого Ba [о применявшейся методике см. раздел 8, а)] и пришла к выводу о справедливости в данных условиях первого закона Фарадея и о том, что отношение тока ионов бария к общему току равно $5 \cdot 10^{-5}$ при 1 273° К.

В течение процесса активации оксидного катода освобождается значительное количество кислорода. Выделение кислорода установлено экспериментами Детельса[6], который отождествил этот газ спектроскопическим исследованием в гейслеровой трубке, и Беккером[8], который обнаружил кислород по его действию на электронную эмиссию с расположенного рядом вольфрамового катода. Изенвее[16] провел химическое определение скорости выделения кислорода

в процессе электролитической активации оксидного покрытия на платиновой нити. На основании своих измерений он заключает, что в начале активации катода, покрытого смесью окислов щелочноземельных металлов, примерно 0,2% общего тока в оксидном слое переносится ионами кислорода. Эта величина падает ниже 0,001% при полной активации катода. При покрытии из одной лишь окиси бария ток кислородных ионов остается неизменным и имеет величину порядка 0,05% от общего тока. Чистая окись стронция вовсе не давала заметного электролитического выделения кислорода. Беккер также наблюдал, что после полной активации скорость выделения кислорода с катода со смешанным оксидным покрытием становилась значительно меньше. Он обнаружил также, что выделение кислорода уменьшалось, когда отбираемый ток ограничивался пространственным зарядом, т. е. когда у поверхности оксида электрическое поле отсутствовало. Потенциал вспомогательного вольфрамового катода не влиял на скорость осаждения кислорода, из чего Беккер делает заключение, что кислород выделяется в виде нейтральных атомов или молекул. Однако, масспектрографическое исследование показало, что небольшое количество кислорода выделяется в виде отрицательных ионов [см раздел 4, в)]. Зависимость выделения кислорода от наличия поля у поверхности показывает, что процесс этот не просто электролитический, а более сложный. Ввиду большого электронного сродства кислорода трудно себе представить, почему ионы кислорода, подойдя к поверхности, отдают свои лишние электроны и испаряются в виде нейтральных атомов. Если, однако, атомы соединяются и образуют молекулу, то необходимая энергия может быть получена за счет теплоты ассоциации. Но представляется весьма маловероятным, чтобы два отрицательных иона могли достаточно сблизиться друг с другом. Возможно, что присутствие электрического поля способствует этому процессу.

Из приведенных данных видно, что электролитическая часть проводимости сравнительно мала и заметна лишь в процессе активации, вследствие чего оксид можно рассматривать как электронный полупроводник.

В полупроводниках, подобных окиси бария, число электронов, образующих проводимость или термоэмиссию, мало по сравнению с общим числом атомов. Это упрощает теоретическое рассмотрение вопроса, так как распределение электронов, даваемое статистикой Ферми, практически сводится к классическому распределению.

Щелочноземельные оксиды принадлежат к классу „полупроводников с примесями". Примесью в данном случае являются рассеянные атомы свободного щелочного металла. Эти атомы примеси обладают локализованными энергетическими уровнями в запрещенной области между заполненной электронной полосой и уровнями проводимости. Как видно из рис. 6, переход электрона с уровня примеси в полосу проводимости требует некоторой энергии Q_1, которая меньше энергии Q_0, необходимой для перевода электрона из заполненной полосы. В интересующей нас температурной области следует ожидать, что число переходов электронов с уровней при-

меси настолько превышает число переходов с заполненной полосы, что при расчете можно ограничиться только рассмотрением переходов первого типа.

Обратимся к расчету n_c — число электронов в полосе проводимости при температуре T° К. Число n_1 электронов, переходящих в единицу времени в полосу проводимости с уровней примеси, будет пропорционально числу атомов примеси и больцмановскому множителю

$$n_1 \sim N_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{kT}\right).$$

Число электронов n_2, возвращающихся в единицу времени из полосы проводимости, будет пропорционально числу n_c электронов в полосе проводимости и числу свободных уровней примеси, которое равно n_c:

$$n_2 \sim n_c^2.$$

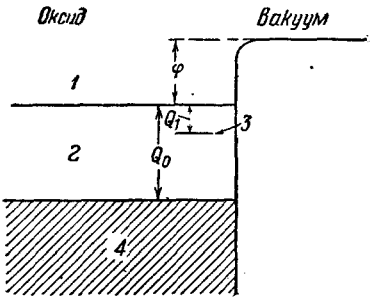

Рис. 6. Распределение энергетических уровней для полупроводника с примесью

1 — разрешенная зона (полоса проводимости), 2 — запрещенная зона, 3 — локализованный уровень примеси, 4 — заполненная полоса

В состоянии равновесия $n_2 = n_1$; отсюда

$$n_c^2 \sim N_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{kT}\right)$$

и

$$n_c \sim N_1^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Q_1}{2kT}\right). \quad (4,1)$$

Термоионная эмиссия из полупроводника будет теперь итти за счет тех электронов в полосе проводимости, которые имеют достаточную энергию для преодоления потенциального барьера на поверхности кристалла. Пусть высота этого барьера будет φ (см. рис. 6). Это значит, что φ есть разность потенциальных энергий электрона в пространстве сейчас же за поверхностью кристалла и электрона в полосе проводимости. Число электронов, энергия которых больше чем φ, будет пропорционально числу электронов в полосе проводимости и больцмановскому множителю, так что величина электронной эмиссии будет пропорциональна $n_c \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)$, т. е. пропорциональна

$$N_1^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\varphi + \frac{Q_1}{2}\right)\right].$$

Полное выражение для термоэлектронной эмиссии включает еще температурный множитель и принимает вид (пренебрегая множителем статистического веса порядка единицы — ср. Шоттки[14] или Фаулер[15], раздел 11, 62):

$$I = A'DN_1^{\frac{1}{2}} T^{\frac{5}{4}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\varphi + \frac{Q_1}{2}\right)\right], \quad (4,2)$$

где $A' = e\left\{\frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}} k^{\frac{5}{2}} m^{\frac{1}{2}}}{h^2}\right\}^{\frac{1}{2}}$ есть величина, равная примерно 10^{-6}, если I выражается в амперах с 1 *см*², а D — средний коэфициент прозрачности потенциального барьера на границе оксида [1]).

Теперь мы в состоянии интерпретировать некоторые экспериментальные результаты.

Электропроводность σ данного материала, как известно из элементарной теории проводимости, пропорциональна $\frac{l \cdot n_c}{\sqrt{T}}$, где l — средний свободный путь электронов. Сравнительно с n_c, которое сильно зависит от температуры [уравнение (4,1)], величина $\frac{l}{\sqrt{T}}$ практически является постоянной, и полулогарифмический график зависимости σ от обратной температуры будет прямой линией с наклоном, пропорциональным Q_1. Графики, данные на рис. 5, показывают, что Q_1 уменьшается от значения порядка 5 eV, характерного для стехиометрического неактивированного состава, примерно, до 1,6 eV, когда оксид полностью активирован введением примеси свободного бария. Зная Q_1, мы можем рассчитать из измеренных величин термоионной работы выхода $\left(\varphi + \frac{Q_1}{2}\right)$ [ср. ниже раздел 10, а)] значение φ. Лучшие результаты для $\left(\varphi + \frac{Q_1}{2}\right)$ имеют порядок 1,2 eV (для оксида бария), так что φ равно примерно 0,4 eV (ср. Рейман и Трелоур[10], которые измеряли электронную эмиссию и электропроводность одного и того же образца).

Выражения (4,1) и (4,2) показывают, что и электропроводность, и термоэлектронная эмиссия пропорциональны квадратному корню из числа атомов примеси. Отсюда следует, что на протяжении процесса активации при постоянной температуре проводимость изменяется прямо пропорционально электронной эмиссии.

Линейная зависимость такого типа наблюдалась Альбрихтом[10].

Изменение коэфициента прозрачности D будет обсуждено в разделе 10, а).

---

[1]) Следующая формула для эмиссии оксидного катода была предложена в 1933 г. Г. А. Тягуновым:

$$I = A_1 T^{\frac{5}{4}} \exp\left(-\frac{\varphi_1}{kT}\right),$$

где

$$A_1 = \frac{2^{\frac{3}{4}} \pi^{\frac{1}{4}} e m^{\frac{1}{4}} k^{\frac{5}{4}}}{h^{\frac{3}{2}}} N_1^{\frac{1}{2}},$$

$$\varphi_1 = \varphi + \frac{\Delta E}{2}.$$

Эта формула и результаты приложения ее к исследованию концентрации свободного бария были доложены Т. П. Козляковской на Третьей всесоюзной конференции по полупроводникам; кроме того, см. Тягунов[13]. *Примеч. переводчиков.*

б) Термоэлектрический эффект

Теория термоэлектрического эффекта в полупроводниках дана Фаулером[15] (раздел 11, 78). Выведенное им выражение для эдс контура, состоящего из полупроводника и обычного металла с температурами мест соединений T и $T+\Delta T$, может быть приближенно приведено, в случае если ΔT мало по сравнению с T, к виду:

$$E=2\cdot 10^{-4}\Delta T\left(7+\lg_{10}\frac{lT}{\sigma}\right)\mathrm{V}, \qquad (4,3)$$

где σ — электропроводность и l — средний свободный путь электронов.

Экспериментальные исследования термоэлектрического эффекта в полупроводниках были проведены Мёнхом[15] и другими авторами в университете Эрлангена (ср. Фрич[14] и Бауер[16]). Эти авторы вычисляли средний свободный путь электрона из одновременных измерений проводимости и коэфициента Холла R, используя теоретическое соотношение

$$R\sigma=2{,}84\cdot 10^{9}\cdot\frac{l}{\sqrt{T}}. \qquad (4,4)$$

В обычных условиях l оказывается величиной порядка 10^{-7} *см*, так что для температуры 1 000° К

$$E=2\cdot 10^{-4}\Delta T\cdot(3-\lg\sigma)\,\mathrm{V}. \qquad (4,5)$$

Автором настоящей статьи были проведены в лаборатории GEC одновременные измерения проводимости и термо-эдс на образце с окисью бария. Полученные результаты согласуются с уравнением (4,5). В зависимости от препарирования и активации оксида значения термо-эдс изменялись в пределах от $9\cdot 10^{-4}$ до $3\cdot 10^{-3}$ V/*град*.

Беккер и Сирс[10] наблюдали термо-эдс в 0,05 V при разности температур, которую они оценили примерно в 20°. Это соответствует термо-эдс в $2{,}5\cdot 10^{-3}$ V/*град*, что согласуется с приведенными выше измерениями.

в) Ионная эмиссия

Если окислы (BaSrCa) нагреть до температуры примерно 1 800° К, то на отрицательно заряженный коллектор можно снять ионный ток порядка 10^{-7} A/*см*^{2}. Масспектрографический анализ (Блюитт и Джонс[15]) показал, что ионный ток состоит из ионов (BaSrCa) с единичным зарядом, если не считать ионов примесей калия и натрия.

Это явление вовсе не обязательно нужно объяснять наличием электролитической проводимости, так как и другие процессы могут приводить к освобождению щелочноземельных атомов с последующей их ионизацией. Обнаружено также, что щелочноземельные окислы эмитируют и отрицательные ионы (Бартон[5], Блюитт и Джонс[15], Бехман и Карнахан[17], Броудуэй и Пирс[18]). Эти ионы являются причиной неприятного явления черного пятна, появляющегося у катодных трубок с магнитным управлением. Пучок ионов, почти не

отклоняемый магнитным полем, рассчитанным для воздействия на электроны, падает неизменно на одно место в центре экрана, которое после непродолжительной ионной бомбардировки теряет свою флуоресцирующую способность. Масспектрографический анализ ионного пучка показывает, что в нем присутствует большое количество различных компонент. Наблюдаются ионы атомного и молекулярного кислорода, которые могут выделяться оксидом.

Кроме них, однако, появляются посторонние ионы, масса которых соответствует водороду, углероду и галогенным загрязнениям, и еще целый ряд других ионов, которые не могут быть так легко отождествлены. Возможно, что некоторое уменьшение этого явления может быть достигнуто применением особо чистых оксидных покрытий на тщательно очищенных кернах с использованием биндеров, относительно которых можно быть уверенным, что все их составные части полностью улетучиваются в процессе начального обезгаживания.

г) Поведение накаленной вольфрамовой нити в парах BaO

Дэвиссон и Пиджон[3] исследовали электронную эмиссию вольфрамовой нити, помещенной при температуре 1 000° К и ниже в потоке паров BaO.

Они наблюдали, что при конденсации паров BaO на нити ее электронная эмиссия увеличивается на несколько порядков и достигает максимума при высаждении примерно моноатомного слоя BaO. Вслед за тем эмиссия падает, но после этого достигает второго максимума, за которым постепенно уменьшается и устанавливается примерно на постоянной величине. Этот характерный ход эмиссии наблюдался также и в нашей лаборатории. Неопубликованные эксперименты Тоунея (G. L. Tawney), выполненные в лаборатории GEC, показали, что двойной максимум переходит в ординарный, если вакуумные условия поддерживаются особенно хорошими. Его эксперименты проводились с хорошо геттерированной лампой, помещенной в жидкий азот.

Возможно, что этот двойной максимум имеет ту же природу, что и наблюдавшийся Тэйлором и Лэнгмюром[12] при нанесении цезия на недостаточно очищенную поверхность вольфрама.

Если температура вольфрамовой нити поднимается до 2 000° К или выше, то наблюдается испарение попадающих на нее молекул BaO в виде положительных ионов.

При высоких температурах нити примерно 5% падающих на нее молекул BaO превращаются в положительные ионы. Представляется крайне невероятным, чтобы в данном случае происходила непосредственная ионизация молекул BaO, так как их ионизационный потенциал имеет, повидимому, величину порядка 10 V.

Более вероятен процесс захвата вольфрамовой нитью атома кислорода и одного электрона с испарением иона бария. Энергия, необходимая для этого процесса, может быть рассчитана из рассмотрения термохимического цикла, включающего в себя теплоту

испарения кислорода с поверхности вольфрама (162 *кг кал*, Лэнгмюр и Вилларс[10]), работу выхода для вольфрама (104 *кг кал*), теплоту диссоциации окиси бария (147 *кг кал*, табл. 2) и ионизационный потенциал бария (119 *кг кал*). Необходимая результирующая энергия равна:

$$-162-104+147+119=0\pm10 \text{ кг кал.}$$

(Большая часть возможной ошибки появляется из-за неточности определения теплоты диссоциации окиси бария). Мы видим, что реакция эта вероятна, так как потребная для нее энергия весьма мала. Температуре, при которой наблюдается максимум ионизации, соответствует электронная эмиссия, меньшая, чем с чистого вольфрама, как было бы в случае наличия слоя адсорбированного кислорода.

5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Подробное описание общих химических свойств окислов щелочноземельных металлов может быть найдено в книге Меллора[3a]. Мы рассмотрим лишь те реакции, которые представляют интерес в связи с активацией оксидных катодов.

Наиболее активным восстанавливающим агентом для окислов (BaSrCa) является, повидимому, алюминий, который вступает в реакции „термитного" типа со всеми окислами. При нагревании смеси порошков окислов (BaSrCa) и алюминия происходит бурная реакция с выделением тепла и испарением восстановленного щелочноземельного металла.

Магний частично восстанавливает CaO при высоких температурах. Реакция магния с SrO проходит более энергично, чем с CaO, а с BaO — еще энергичнее. Другие реакции типа

$$(BaSrCa)O + \text{металл} \rightleftarrows \text{окись металла} + (BaSrCa)$$

достигают равновесия в большинстве случаев в условиях очень низкой упругости паров (BaSrCa). Если процесс происходит с отводом продуктов реакции, что обычно имеет место в условиях активации оксидного катода, то металлический (BaSrCa) может удаляться путем диффузии и испарения, и реакция будет продолжаться до тех пор, пока она не будет остановлена образованием слоя металлического окисла или пока не будет израсходована полностью одна из компонент.

Исследования, проводящиеся в настоящее время под руководством Либхавского и автора (см. Блюитт[17]) над эндотермическими реакциями BaO с Ti, Ta, Ni, Mo и C, показывают, что при температуре порядка 1 400° K начальная скорость выделения бария из смеси порошков Ti и BaO примерно в 10^3 раз превышает скорость испарения BaO.

Тантал примерно в тридцать раз менее энергичен, а Ni и Mo освобождают Ba со скоростью, меньшей скорости испарения BaO. Реакция BaO с углеродом приводит к образованию карбида бария

в количествах, сравнимых с выходом Ba при реакции $BaO + Ti$. Из наклона кривых зависимости логарифма выхода от $\frac{1}{T}$ можно получить следующие значения теплоты реакций:

$$BaO + Ti \qquad \Delta Q = 83 \text{ кг кал}$$
$$BaO + Ta \qquad \Delta Q = 96 \text{ „ „}$$
$$BaO + 3C \rightarrow CO + BaC_2 \qquad \Delta Q = 80 \text{ „ „}$$

Легкая активация оксидных катодов с керном из сплава „конель", повидимому, и объясняется реакцией с титаном (Лаури[9]); на реакции с танталом основано действие „баталового" геттера (Ледерер и Уомсли[16]). Она же используется для получения бария по способу, описанному Бенджамином и Дженкинсом[17].

Реакция BaO с Ni исследовалась Вагнером[9], который на основании термодинамического рассмотрения показал, что при температуре 1 273° K упругость паров Ba, получающегося по реакции

$$BaO + Ni \rightarrow NiO + Ba,$$

должна быть порядка $3 \cdot 10^{-17}$ *ат* или примерно в 10^7 раз меньше давления паров BaO при той же температуре. В соответствии с этим следует ожидать лишь весьма незначительного восстановления BaO в слое на чисто никелевом керне. В связи с этим нужно заметить, однако, что магний, являющийся, как мы уже отмечали выше, весьма энергичным восстановителем, часто присутствует в качестве примеси в промышленном никеле.

На основании последних исследований Шриля[16] необходимо несколько пересмотреть взгляды, изложенные Меллором, о существовании низшего окисла бария Ba_2O. Эти исследования показали, что вещество, которое принималось предыдущими исследователями за Ba_2O, является на самом деле просто смесью BaO и Ba. Работа Шриля включает в себя также изучение взаимной растворимости Ba и BaO.

В металлическом барии при 1 000° K может растворяться до 20% BaO. При 1 473° K можно получить 45%-ный раствор BaO в барии. Растворимость же Ba в BaO лежит в пределах 1%.

6. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Бенджамин и Руксби[12] методом дифракции рентгеновских лучей показали, что BaO и SrO образуют ряд твердых растворов. Бюргерс[12] пришел к тому же заключению и показал, что параметр решетки твердого раствора является линейной функцией молекулярного состава. Гертнер[4] и Дербишайр[17] изучали поверхность оксидного катода со смешанным покрытием методом дифракции электронов и оба пришли к выводу, что поверхностный слой после прокаливания состоит, главным образом, из SrO, как этого и следовало ожидать, исходя из более высокой упругости паров BaO.

Классен и Венеманс[12] измеряли скорости испарения из смесей BaO и SrO и BaO и CaO и показали, что скорость испарения BaO является монотонной, но не линейной функцией молекулярной концентрации. Они также заключают, что BaO и SrO, а также BaO и CaO образуют взаимные твердые растворы. Бенджамин и Руксби[12] утверждают, что для смешанного оксидного покрытия наивысшая эмиссия получается при 50%-ном молекулярном содержании BaO и SrO и что эта эмиссия больше, чем для каждой компоненты в отдельности.

7. СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ТОНКИЕ СЛОИ НА ВОЛЬФРАМЕ

В табл. 2 приведены некоторые из наиболее существенных свойств щелочноземельных металлов. Мы отдельно остановимся на термоионных свойствах тонких пленок бария.

Беккер[8(2)], Райд и Гаррис (Рейман[13], стр. 159 и след.), Нельсон[10] и Иглин[7] наблюдали изменение электронной эмиссии с вольфрамовой нити при нанесении на нее бария.

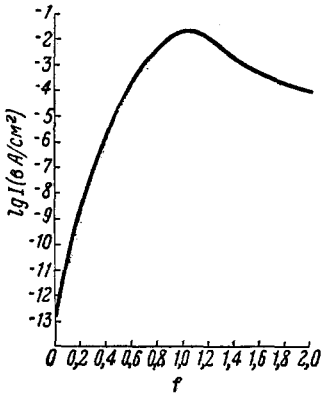

Рис. 7. Термоионная эмиссия с тонких слоев бария на вольфраме (Беккер[8])

Величина f пропорциональна числу атомов бария на 1 *см*² поверхности вольфрама

На рис. 7 воспроизведена кривая Беккера, дающая зависимость логарифма электронной эмиссии от величины f, отношения времени напыления бария ко времени, необходимому для достижения наивысшей электронной эмиссии. Барий дестиллировался с постоянной скоростью, и потому величина f может характеризовать долю поверхности вольфрама, покрытую барием. До последнего времени часто делалось предположение, что максимальная эмиссия, т. е. точка $f=1$, соответствует моноатомному слою бария. Тэйлор и Лэнгмюр[12] показали, однако, что это предположение в аналогичном случае Cs на W несправедливо, так как максимальная эмиссия получалась при напылении цезия, соответствующем 0,67 моноатомного слоя. Для бария определение моноатомного слоя более затруднительно, так как неизвестен способ расположения атомов бария на вольфраме. Возможно, однако (Блюитт[17]), измерить число атомов бария, приходящихся на 1 *см*² поверхности вольфрама, при котором наступает максимальная электронная эмиссия. Это число равно $(5{,}7 \pm 0{,}5)\cdot 10^{14}$ атомов на 1 *см*² макроскопической поверхности вольфрама, или $(4{,}1 \pm 0{,}4)\cdot 10^{14}$ атомов на 1 *см*² истинной поверхности вольфрама, если применить коэфициент шероховатости для вольфрама, данный Тэйлором и Лэнгмюром.

Зависимость установившейся электронной эмиссии с вольфрамового катода, помещенного в струю паров бария, от температуры

показана на рис. 8. Часть кривой, относящаяся к области низких температур, соответствует эмиссии с толстого слоя бария. С ростом температуры увеличивается испарение бария, и слой бария, удерживающийся на катоде, становится все тоньше и тоньше. Электронная эмиссия переходит через максимум, опускается до некоторого минимума, после чего снова возрастает в соответствии с эмиссионными свойствами чистого вольфрама.

Райд и Гаррис определили термоионные константы для вольфрамового катода с бариевым покрытием, соответствующим максимуму эмиссии ($f=1$). Эмиссия определяется формулой

$$I=1{,}5\ T^2 \exp\left(-\frac{18\,100}{T}\right) \text{А}/см^2.$$

Эти авторы также исследовали эмиссию сложного катода со структурой W — O — Ba и установили, что зависимость электронной эмиссии от f имеет тот же характер, что и в случае бария на чистом вольфраме. Оптимальная электронная эмиссия определяется в этом случае формулой

$$I=0{,}18\ T^2 \exp\left(-\frac{15\,600}{T}\right) \text{А}/см^2.$$

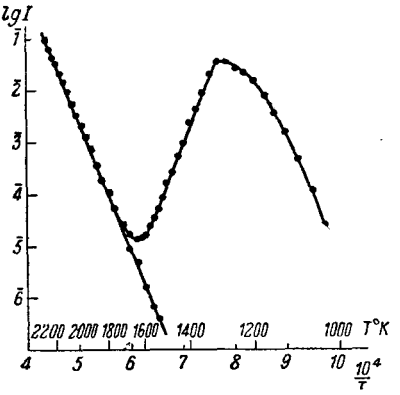

Рис. 8. Термоионная эмиссия с вольфрамовой нити, помещенной в струю бариевого пара (Блюитт, не опубликовано)

Райд и Гаррис изучали еще целый ряд комбинаций из слоев бария и кислорода на вольфраме. Из ряда наблюдавшихся явлений мы отметим интересный факт, что катод со структурой W — Ba — O при нагревании, повидимому, переходит в катод W — O — Ba.

В настоящее время существуют неясности в вопросе о миграции бария по поверхности вольфрама. Беккер[8(2)] утверждает, что в узком интервале температур, лежащем непосредственно ниже температуры, при которой начинается быстрое испарение бария, последний с заметной скоростью мигрирует по поверхности вольфрама.

С другой стороны, Бенджамин и Дженкинс[17] утверждают, что такой миграции не происходит. Из опубликованных описаний опытов, повидимому, нельзя найти пути для примирения этих противоречивых результатов.

8. МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ (BaSrCa)

а) Химические методы

В тех случаях, когда не требуется разделять свободные металлы от их соединений, общее количество (BaSrCa) может быть определено после вскрытия экспериментальной лампы с помощью стандартных микрохимических методов. При соприкосновении с возду-

хом все свободные щелочноземельные металлы переходят сейчас же в окиси, карбонаты и другие соединения, так что не остается никакой возможности для разделения свободного металла и, например, испаренного оксида. Вследствие этого, если нужно измерить количество только свободного металла, измерение должно производиться без нарушения вакуума. Осуществить это возможно путем количественного анализа реакций, происходящих при впуске в лампу некоторых газов.

Прежде всего сами собой напрашиваются следующие реакции:

$$2\,(BaSrCa) + O_2 \rightarrow 2\,(BaSrCa)\,O, \qquad (I)$$

в которой мерой общего количества свободных щелочноземельных металлов является общее количество поглощенного кислорода;

$$(BaSrCa) + 2H_2O \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}(BaSrCa)\,O \\ (BaSrCa)\,(OH)_2\end{matrix} + H_2, \qquad (II)$$

$$(BaSrCa) + CO_2 \rightarrow (BaSrCa)\,O + CO, \qquad (III)$$

где количество H_2 или CO является мерой содержания свободного (BaSrCa);

$$\left.\begin{matrix} 3\,(BaSrCa) + N_2 \rightarrow (BaSrCa)_3\,N_2 \\ (BaSrCa)_3\,N_2 + 6H_2O \rightarrow (BaSrCa)\,(OH)_2 + 2NH_3, \end{matrix}\right\} \qquad (IV)$$

где мерой содержания свободных (BaSrCa) является выделяющийся аммиак.

Некоторым недостатком всех четырех методов, в особенности первого, является то обстоятельство, что в реакции неизбежно принимают участие и другие металлы, в частности металлы электродов и т. д. Несмотря на это, реакция (II) была с успехом использована Берденниковой[11] и Клаузингом (см. книгу Де-Бура, ссылка 5, стр. 275).

Прескотт и Моррисон[17] указывают на весьма определенное преимущество реакции (III). Фритц[14] получил хорошие результаты с помощью реакции (IV). Следует, однако, отметить, что необходима особая осторожность и в проведении и в интерпретации измерений этого типа.

б) Методы прямого взвешивания

Количество испаренных (BaSrCa) может быть непосредственно взвешено в вакууме с помощью механических методов. Можно, например, сделать достаточно чувствительные вольфрамовые или кварцевые пружинные весы.

Автором описаны рычажные весы (Блюитт[18]), пригодные для измерения с достаточной точностью в вакууме масс порядка 1 *мг*. При применении весовых методов требуется, конечно, дополнительный химический контроль, для того чтобы экспериментатор был уверен, что он взвешивает действительно (BaSrCa), а не какие-либо их соединения или загрязнения.

в) Оптические методы

В известных пределах можно пользоваться коэфициентом непрозрачности напыленного слоя (BaSrCa) в качестве меры количества осажденного металла. Необходимо, однако, принять соответствующие меры против образования слоев газа на коллекторной поверхности и против напыления на нее других непрозрачных веществ.

В лучшем случае этот метод применим лишь при проведении предварительной калибровки другими независимыми методами.

г) Электрические методы

Наиболее распространенные методы обнаружения (BaSrCa) основаны на термоионных свойствах напыленных слоев этих металлов. В случае толстых слоев возможно также применение методов, основанных на измерении сопротивления; однако, они осложнены теми же факторами, что и оптические методы.

Применяются следующие три термоионных метода.

I. Измерение термоэлектронной эмиссии. Если на пути потока паров (BaSrCa) помещается вольфрамовая нить, то ее электронная эмиссия будет изменяться таким образом, как это описано выше, в разделе 7. Зависимость ее от температуры иллюстрируется кривой Беккера (рис. 7). Начальный наклон кривой логарифма тока эмиссии в зависимости от температуры или время, необходимое для достижения максимальной эмиссии, могут служить абсолютной мерой интенсивности потока пара. Для практического применения мы воспользуемся начальным наклоном кривой $\lg I$ в зависимости от величины f для бария на вольфрамовой нити при 1 100 °К

$$\frac{d \lg I}{df} = 24{,}5.$$

Если обозначить через N число атомов бария на 1 $см^2$ кажущейся поверхности вольфрама, то можно написать $N = 5{,}7 \cdot 10^{14} f$ и следующим образом рассчитать скорость осаждения бария по начальной скорости нарастания электронного тока $\left(\frac{d \lg I}{dt}\right)$:

$$\frac{dN}{dt} = 5{,}7 \cdot 10^{14} \cdot \frac{df}{dt} = 2{,}3 \cdot 10^{13} \frac{d \lg I}{dt}.$$

Обычно более надежным способом является измерение времени, необходимого для достижения максимальной электронной эмиссии. При не слишком высокой (менее 1 100° К) температуре нити, когда испарение бария ничтожно мало, это время не зависит от температуры.

Для Sr и Ca число атомов, приходящихся на единицу поверхности вольфрама при $f = 1$, неизвестно. Можно лишь предположить, что оно того же порядка, что и для бария.

II. Определение контактного потенциала. Этот метод является уточнением метода I, проведенным Рейманом[14] и др. Коллекторная нить, применяющаяся в методе I, оставляется здесь при

комнатной температуре. На нее задается отрицательный потенциал относительно катода и измеряется ток электронов, попадающих на нить из области пространственного заряда. Всякое изменение работы выхода коллекторной нити, вызванное напылением (BaSrCa), приводит к изменению контактного потенциала и, таким образом, смещает по оси напряжения вольтамперную характеристику.

Пользуясь этим методом, можно построить кривую зависимости работы выхода от величины f. В точке $f=1$, соответствующей максимуму беккеровской кривой $\lg I = F(f)$, кривая работы выхода проходит через минимум.

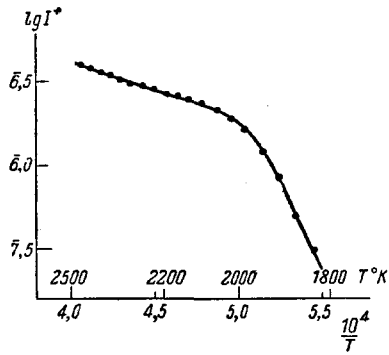

Рис. 9. Эмиссия положительных ионов с вольфрамовой нити в струе бариевого пара (Блюитт, не опубликовано)

При температурах выше 2 000° К эта кривая представляет эмиссию с чистого вольфрама. При температурах ниже 2 000° К барий осаждается на поверхность вольфрама и удерживается там в течение заметного времени

Этот метод имеет существенные преимущества, так как он свободен от недостатков, вызванных испарением бария с коллектора и неравномерностью температуры последнего за счет охлаждения концов.

III. Метод положительных ионов. Этот метод особенно удобен при определении Ba, хотя вполне применим и в случае достаточно интенсивных потоков Sr или Ca. Если нить находится в потоке паров (BaSrCa) и температура ее достаточно велика для того, чтобы металл на ней вовсе не конденсировался, то часть ударяющихся о нее атомов будет улетать в виде положительных ионов. Относительная доля ионизованных атомов определяется формулой Шаха-Лэнгмюра

$$\frac{n^+}{n} = \frac{\omega^+}{\omega} \exp\left(-\frac{V_i - \varphi}{kT}\right),$$

где n^+ — число испаряемых в секунду ионов, n — число подходящих в секунду атомов, ω^+ — статистический вес $(BaSrCa)^+$, ω — статистический вес (BaSrCa) $\left[\text{для (BaSrCa) } \frac{\omega^+}{\omega} = \frac{2}{1}\right]$, V_i — потенциал ионизации (BaSrCa) и φ — работа выхода нити.

В качестве материала для коллекторной нити наиболее подходящим является вольфрам, обладающий высокой температурой плавления и большой работой выхода.

Когда вольфрамовая коллекторная нить поддерживается при температуре 2 500°К, средняя доля щелочноземельных атомов, отражающихся в виде положительных ионов, составляет для Ba 10%, для Sr—1% и для Ca—0,1%.

Этот метод может быть проверен построением кривой зависимости логарифма ионного тока от $\frac{1}{T}$. В области достаточно высо-

ких температур, когда нить остается совершенно чистой, эта кривая превращается в прямую с наклоном, соответствующим величине $V_f - \varphi$, как показано на рис. 9.

При пользовании этим методом необходимо принимать специальные меры против возникновения фототоков с коллектора положительных ионов. Вследствие осаждения бария эти токи могут быть довольно значительными; однако, они могут быть уничтожены с помощью магнитного поля порядка 100 гаусс, создаваемого катушкой Гельмгольца.

9. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

Точной методики изготовления оксидных катодов не существует. Взято бесчисленное количество патентов на методы изготовления катодов, обладающих высокой активностью, большим сроком службы и прочным скреплением покрытия с металлом керна. Однако, по ряду основных положений существует всеобщее согласие. Окислы бария и стронция являются значительно лучшими эмиттерами, нежели окись кальция, а окись бария эмитирует лучше окиси стронция. Смесь, состоящая из 50% окиси бария и 50% окиси стронция, дает покрытие, обладающее удовлетворительными механическими свойствами и эмиссией, превышающей, повидимому, несколько эмиссию одной окиси бария. В качестве материала керна наибольшее распространение получил никель, который обладает нужными физическими свойствами и стóит сравнительно недорого. Для специальных целей создан целый ряд сплавов. Один из сплавов, особенно заслуживающий внимания, известен под названием „конель". Вследствие небольшой примеси в нем титана происходит быстрое химическое восстановление окислов и появляется достаточное количество свободного щелочноземельного металла, необходимого для активации.

Окислы (BaSrCa) в атмосфере воздуха неустойчивы и переходят в более сложные соединения, как карбонаты, нитраты, гидраты окисей и т. д. Вследствие этого катоды покрывают одним или несколькими из этих соединений с последующим переводом их в окиси при нагревании. Соединениями, находящими в настоящее время наибольшее применение, являются карбонаты и гидраты окисей.

Для лучшего скрепления карбонатного покрытия с керном катода применяются органические биндеры. В качестве хорошего биндера может служить смесь, состоящая из 1 части цапонового лака и 20 частей амил-ацетата. Суспензия порошка карбоната в этом биндере наносится на катод путем погружения последнего в суспензию или путем пульверизации. Если нужно получить толстый слой, то применяют многократное нанесение его с промежуточным прокаливанием при температуре, достаточно высокой для выгорания биндера.

Покрытие из гидратов окисей наносится путем погружения катода в ванну с расплавленными гидратами окисей. Для вольфрамовых катодов этот метод является, повидимому, наилучшим из всех. Покрытие при этом получается особенно прочным. После этого катод может быть подвергнут прокаливанию в воздухе при высокой температуре, причем происходит реакция между металлом керна

и покрытием. Катод, подвергнутый такой обработке, называется „химически связанным“ катодом (Беккер[8 (1)]) и имеет в готовом состоянии тусклосероватый вид. Катоды, не подвергающиеся такой сильной тепловой обработке, сохраняют белый цвет покрытия и называются „химически не связанными“.

Препарированный катод монтируется в лампу, лампа откачивается и оставляется на насосе в течение всего времени, пока катод прокаливается при температуре 1 400° К для перевода покрытия в оксид.

При этом, если не применялся какой-нибудь сильный восстановитель, катод остается „неактивированным“. Под этим словом мы понимаем, что электронная эмиссия при рабочей температуре (примерно 1 000° К) остается очень низкой (порядка нескольких микроампер). „Активация“ может проводиться целым рядом способов. В некоторых случаях оказывается достаточным продолжительное нагревание. Обычно, однако, к аноду лампы прикладывают напряжение порядка нескольких сот вольт, и процесс активации ускоряется. Когда эмиссионный ток достигает величины порядка 300 mA/*см*^{2} (при 1 100°К), дальнейший рост эмиссии прекращается, и катод готов к работе.

Описанный только что метод является наиболее распространенным. Заслуживают, однако, внимания и некоторые другие методы. Делались многочисленные попытки применения азида бария (BaN_6), и некоторые из них увенчались успехом. При температуре примерно 430° К происходит бурная реакция разложения с освобождением чистого бария. Барий может быть переведен в оксид с помощью добавки кислорода или при нанесении бария на окисленную поверхность.

Смеси, состоящие из 25% BaO и 75% Al_2O_3 (Рамзей и Руксби, Британский патент № 437967) или 25% BaO и 75% BeO (ср. Бенджамин и Дженкинс[17]), являются химически устойчивыми и обладают температурами плавления более низкими, чем у каждой из входящих в них компонент. Это вещество применено Хэллом[17] в его миграционных катодах. Некоторым преимуществом обладает оксалат бария (BaC_2O_4), который переходит в оксид с выделением CO и CO_2. Газ CO действует как восстановитель и, таким образом, способствует очистке системы от кислорода. Патаи и его школа в Будапеште (Патаи и Томашек[15]) разработали метод нанесения щелочноземельных окислов из коллоидальной суспензии, в результате которого получается несколько более гладкое и плотное покрытие, чем то, которое получается при применении методов прямого погружения или пульверизации. Для своих катодов эти авторы получили эмиссию более устойчивую, но несколько меньшую по величине, чем для катодов обычного типа. Бенджамин, Хек и Дженкинс также разработали методы для уменьшения размеров частиц в покрытии. В более ранних обзорных работах (ср. Штатц[6], Симон[7], Ходжсон, Харлей и Пратт[8], Вагнер[9] и т. д.) описан целый ряд других методов изготовления катодов, каждый из которых приводит к одинаковым по существу конечным продуктам.

Для работы в приборах газового разряда Хэлл создал катод совершенно отличного типа. Удобной конструкцией катода является

открытый с одного конца цилиндр с расположенными внутри него радиальными ребрами. Оксидное покрытие наносится на поверхность этих ребер и на внутреннюю поверхность цилиндра. Катод накаливается расположенным по его оси подогревателем. Присутствие газа позволяет отбирать через отверстия большой электронный ток, тепловые же потери могут быть значительно снижены с помощью специальных коаксиальных экранов. Таким образом, можно достигнуть очень высокой эффективности катода.

Недавно созданный Хэллом катод, названный им „диспенсерным", т. е. „распределительным" (Хэлл[17,18]), является усовершенствованным видоизменением катода этого типа.

Эмитирующие поверхности в нем состоят из ряда радиальных ребер, окруженных цилиндрическим молибденовым экраном. Вначале поверхность остается без покрытия. Подогреватель катода представляет собой чулок из молибденовой сетки, набитый эвтектической смесью BaO, Al_2O_3, о которой упоминалось уже выше. Когда этот чулок разогревается проходящим по нему током, то окись бария испаряется в очень малых количествах на тепловой экран и на радиальные ребра и образует очень активную эмитирующую поверхность. Соответствующей тепловой экранировкой температура устанавливается таким образом, чтобы небольшие потери окиси бария через отверстия в экране возмещались непрерывным испарением ее из чулка.

Эти катоды дают эмиссионный ток порядка нескольких амперов с 1 *см*^{2} и обладают таким большим сроком службы, что при непрерывной трехлетней работе не обнаруживают никаких признаков потери эмиссии [1]).

10. ПРОЦЕСС АКТИВАЦИИ

Наши знания о процессе активации могут быть просуммированы следующим образом. Активация оксидного катода происходит тогда, когда в результате химической реакции, или электро-

---

[1]) Катоды подобного типа можно назвать сублимационными. К ним относятся и катоды, разработанные в 1932—33 гг. для мощных газотронов сотрудниками завода „Светлана" — Ю. Д. Болдырем и И. П. Полевым (см. Шапошников[13,17] и авторские свидетельства № 128479, класс 21 д, 13 от 10 мая 1933 г. и № 128040, класс 21 д, 13 от 30 апреля 1933 г.).

В одном из этих катодов на боковой поверхности молибденового цилиндра, подогреваемого изнутри, располагаются термитные бариевые таблетки или таблетки из сплавов, содержащих барий, закрытые несколькими слоями молибденовых сеток. Снаружи вся конструкция защищена рядом молибденовых тепловых экранов. Подобный катод при мощности накала в 300 W и температуре эмитирующих сеток, на которые возгоняется барий из таблеток, порядка 700°, дает эмиссию около 2,5 A/W.

Второй тип подобных катодов состоит из двух спиралей из молибденовой ленты, между которыми расположена термитная таблетка. При накаливании спиралей на них напыляется барий из таблетки и спираль непрерывно поддерживается в активном состоянии.

Как видим, оба катода по принципу действия совершенно идентичны катоду Хэлла и отличаются от последнего лишь конструктивным оформлением и частично химическим составом источника бария. *Примеч. переводчиков.*

лиза, или бомбардировки положительными ионами, или же комбинированного действия этих факторов из оксидов выделяется свободный (BaSrCa). Этот свободный металл распределяется по всей толще оксидного слоя и изменяет его свойства таким образом, что появляется сильный рост электронной эмиссии с наружной поверхности оксидного покрытия.

Рассмотрим теперь явления, подтверждающие это положение.

а) Выделение щелочноземельного металла

Если подвергнуть оксидный катод достаточно бурному тепловому или электрическому воздействию, то на внутренней поверхности колбы вакуумной лампы появляется темный металлический налет. При впуске воздуха или кислорода налет становится белым, а химический анализ показывает, что он состоял из (BaSrCa).

При отборе сильного электронного тока с перекаленного бариевого оксидного катода возникает зеленоватый тлеющий разряд. Спектр этого разряда содержит характерные линии бария (Детельс[6], Гертс[9]).

Вольфрамовая нить, помещенная вблизи накаленного бариевого оксидного катода, активируется точно таким же образом, как и в потоке паров металлического бария (Беккер[8(1)]).

Присутствие свободного (BaSrCa) в толще катода было установлено с помощью химических методов, описанных выше, в разделе 8,а) (Берденникова[11], Клаузинг — см. книгу Де-Бура, стр. 275, Фритц[14], Прескотт и Моррисон[17]). Найдено, что в активированном катоде свободный (BaSrCa) восстановлен из примерно 0,5% общего количества молекул оксида.

б) Активация, вызываемая присутствием свободного щелочноземельного металла

Неактивный оксидный катод, помещенный в поток паров бария, становится активным. Эмиссия его становится такой же, какая была бы достигнута при активации одним из обычных методов (Беккер[8(1)]).

При нагревании до температуры 1 600° К, при которой свободный (BaSrCa) должен испариться и в составе покрытия остаются лишь невосстановленные окислы, катод теряет свою активность (Коллер[5]).

Катод может быть дезактивирован впуском газа, в результате реакции с которым свободный (BaSrCa) переходит в (BaSrCa)O.

в) Механизм восстановления оксида

Существуют четыре возможных объяснения механизма, который приводит к выделению свободного щелочноземельного металла, определяющего активацию катода. Первое, наиболее естественное предположение о том, что имеет место термическая диссоциация, должно быть отвергнуто на основании вычислений Вилларса и Дэшмана (Дэшман[9]) и Беккера[10]. Эти авторы показали, что при

самых благоприятных условиях упругость диссоциации BaO при 1 000° К не должна превышать 10^{-40} *ат*. Поэтому даже в условиях наилучшего достижимого вакуума освобождающийся барий должен так быстро переходить снова в BaO, что его присутствие не могло бы никак быть обнаружено. Для SrO и CaO упругости диссоциации должны быть еще меньше.

Остаются три возможных механизма освобождения (BaSrCa), а именно: химическая реакция с металлом керна, электролиз при прохождении эмиссионного тока и бомбардировка положительными ионами остаточных газов. Представляется вероятным, что в процессе активации принимают участие все эти три механизма.

Первый из них может быть отделен от двух других при проведении „термической активации" катода. Катод прокаливается без приложения анодного напряжения, а активность измеряется при низкой температуре с помощью подачи весьма кратковременных импульсов анодного напряжения. При применении этого метода можно считать, что влияние анодного напряжения сведено к минимуму.

Эксперименты этого типа приводят к выводу, что при условии достаточно продолжительного подвода необходимого количества тепла почти все оксидные катоды могут быть термически активированы. Катоды с платиновым керном требуют, повидимому, особенно интенсивной обработки. Эксперименты Тоунея, проведенные в лаборатории GEC, показывают, что катоды с кернами из спектрально чистой (за исключением следов Cu) платины не могут быть термически активированы. Катоды с никелевыми кернами активируются термически не одинаково легко в зависимости, повидимому, от количества присутствующих в никеле химически активных примесей. Включения в металле керна химически активных компонент (как, например, Ti в сплаве „конель") приводят к быстрой термической активации при сравнительно низких температурах (Лаури[9], Бенджамин[14]).

Любые смеси (BaSrCa)O вступают с любым металлом керна в реакцию, которая идет до достижения равновесного состояния по формуле

$$(BaSrCa)O + \text{металл} \rightleftarrows \text{окись металла} + (BaSrCa).$$

В большинстве случаев равновесное давление паров (BaSrCa) оказывается очень низким. Если оно значительно меньше давления паров (BaSrCa)O, то очевидно, что все покрытие испарится раньше, чем завершится термическая активация. Все же мы можем с уверенностью сказать, что во всяком случае часть необходимого для активации свободного (BaSrCa) восстанавливается вследствие химической реакции окислов с металлом керна.

В этой связи нужно также остановиться и на роли органического биндера. Обычно предполагается, что биндер целиком улетучивается и не принимает участия в каких бы то ни было реакциях. Однако, вполне вероятно, что углерод уносится не полностью, остающееся небольшое его количество реагирует с оксидом

и образует карбид, который может легко распадаться с выделением свободного металла.

Когда лампы с оксидным катодом разбиваются в сырой атмосфере, часто появляется запах ацетилена — верный признак того, что в лампах присутствовал карбид (BaSrCa).

Для изучения второго и третьего возможных механизмов восстановления (BaSrCa) (электролиз и бомбардировка положительными ионами) рассмотрим процесс „активации током", который происходит при подаче на анод положительного напряжения. Наблюдения за ростом эмиссионного тока показывают, что активация при этом происходит обычно значительно быстрее.

Если с катода снимается электронный ток, то ток внутри оксидного покрытия имеет такое направление, что (BaSrCa) должен высаждаться у поверхности керна, а кислород освобождаться на наружной поверхности оксидного слоя. В разделе 4, а) было показано, что в электролизе участвуют и ионы бария и ионы кислорода. Ток кислородных ионов после завершения процесса активации становится очень маленьким; однако, ток ионов бария удерживается на величине, имеющей порядок 10^{-5} от полного тока. Барий выделяется у поверхности керна, но затем диффундирует через всю толщу оксидного слоя, так как на протяжении всего срока службы наблюдается испарение бария с катода. Этот механизм восстановления бария приобретает вероятно особенно большое значение для непрерывного пополнения содержания свободного бария, а тем самым и для сохранения активности катода в более поздние стадии срока службы.

Третий возможный механизм — освобождение (BaSrCa) под действием бомбардировки положительными ионами — трудно отделить при рассмотрении от других механизмов. Даже при давлениях порядка 10^{-8} *мм* Hg может образовываться количество ионов, достаточное для диссоциации заметного количества оксида (при условии, что процесс диссоциации под действием ионной бомбардировки обладает высокой эффективностью).

Эксперименты, описанные, в разделе 11, з), касающиеся влияния бомбардировки положительными ионами на активность катода, показывают, что этот процесс должен играть некоторую, хотя и небольшую роль при активации катода. В связи с этим представляют интерес некоторые кривые, полученные Берденниковой[11]. Для случая поддержания тлеющего разряда в газе кривая количества бария, выделяющегося на единицу протекшего заряда, в зависимости от времени характеризуется необычайно большими начальными ординатами. При откачке газа скорость выделения бария уменьшается и устанавливается в конце концов на некоторой постоянной величине, согласующейся с первым законом Фарадея. Очевидно, что высокая начальная скорость освобождения бария связана с бомбардировкой положительными ионами. Систематическое исследование действия ионной бомбардировки до сих пор, однако, еще не было проведено. Дальнейший разбор этого механизма может быть найден в статьях Коллера[5], Мак Нэбба[8] и Вагнера[9].

г) Источник эмитируемых электронов; распределение свободного (BaSrCa)

В вопросе об источнике термоионной эмиссии с оксидных катодов до 1931 г. существовало серьезное разногласие. Некоторые авторы, основываясь на открытии содержания бария в кернах катодов, подвергшихся старению (Лаури[9]), или на ходе кривых электропроводности оксида (Рейман и Мургочи[9]), пришли к заключению, что термоионная эмиссия идет с поверхности керна оксидного катода. Неправильность этого положения была показана заключительными экспериментами Беккера и Сирса[10]. Эти авторы наблюдали, что осыпание, в результате механического удара, оксидного покрытия с активного катода приводит к более чем тысячекратному снижению его активности. Если бы источником эмиссии была поверхность керна, то активность катода должна была бы возрасти или во всяком случае остаться постоянной. Беккер и Сирс изменяли также эффективные размеры керна, не меняя при этом площади поверхности оксидного покрытия. Для осуществления этого они закладывали в оксидный слой спиральный ленточный „зонд". Эмиссия катода оставалась постоянной, вне зависимости от того, подавался ли катодный потенциал на керн или на зонд, или на то и на другое вместе. Как сказано в разделе 10, б), те же авторы показали, что активация катода путем напыления бария на его поверхность приводит к тем же характеристикам, что и активация, проводимая обычными методами. Хэксфорд[10] измерял внешнюю фотоэлектрическую работу выхода на протяжении процесса активации оксидного катода и нашел, что она совпадает с термоионной работой выхода. Этих четырех экспериментов достаточно для заключения, что электронная эмиссия идет с наружной поверхности катода.

Свободный щелочноземельный металл, с другой стороны, не локализован на поверхности оксида. Мы знаем [см. раздел 10, а)], что в активном катоде примерно из 0,5% общего количества оксида восстановлен свободный металл. Если бы все это количество металла сконцентрировалось на поверхности, то, во-первых, произошло бы изменение внешнего вида поверхности, которого на самом деле не наблюдается, и, во-вторых, термоэлектронная эмиссия катода должна была бы соответствовать эмиссионным характеристикам чистого металла. Кроме того, установлено, что реакции между свободным металлом и посторонними, специально введенными в лампу газами [ср. раздел 8, а)] требуют для своего завершения времени, исчисляемого минутами и даже часами. Это не могло бы иметь места, если бы весь свободный металл находился на внешней поверхности. Все эти факты в сочетании с наблюдающимся параллелизмом изменений электропроводности и термоионной активности приводят к заключению, что бо́льшая часть свободного металла распределена по всей толще оксида. Предполагается, что металл присутствует в виде атомных включений, которые способствуют освобождению электронов и для образования электро-

проводности, и для термоионной эмиссии. Такой, в основном, механизм описан Беккером и Сирсом и теоретически развит в разделе 4, а).

Распределение свободного металла в оксидном слое влияет на эмиссионный ток по уравнению (4, 2) через величины $N_1^{\frac{1}{2}}$ и $\frac{Q_1}{2}$. Другие величины, входящие в это уравнение, именно D и φ, зависят от природы поверхности оксида. Значения этих величин, как будет объяснено в следующем разделе, указывают на наличие у границы оксида потенциального барьера. Последний может быть вызван существованием на поверхности оксида моноатомного слоя свободного металла. В настоящее время имеется еще недостаточное количество экспериментальных данных для того, чтобы строить дальнейшие предположения, касающиеся природы оксидной поверхности или ее изменений в процессе активации.

11. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КАТОДОВ

а) Эмиссионные константы

Выше, в разделе 4, а), было получено уравнение

$$I = 10^{-6} D N_1^{\frac{1}{2}} T^{\frac{5}{4}} \exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\varphi + \frac{Q_1}{2}\right)\right] \text{ А/см}^2, \qquad (11,1)$$

которому должна подчиняться термоионная эмиссия оксидного катода. В прошлом, однако, было принято анализировать данные об эмиссии оксидного катода в соответствии с формулой Ричардсона-Дэшмана (справедливой для металлов)

$$I = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi_1}{kT}\right). \qquad (11,2)$$

Какое бы из этих двух уравнений ни применялось, полулогарифмическая характеристика оказывается одинаково правильной прямой линией, так как оба соотношения весьма мало чувствительны к первому температурному множителю. Работа выхода φ_1, определенная из второго уравнения, отличается лишь на несколько сотых электрон-вольта от величины $\left(\varphi + \frac{Q_1}{2}\right)$. Так как экспериментально полученные данные характеризуются значительно большими расхождениями, величина работы выхода, приводимая в литературе, может быть принята без изменений.

Работа выхода оксидных катодов измерялась многими методами. Возможно использование различных термоионных характеристик (Коллер[5], Детельс[6], Эспе[6,8], Беккер[8(1)], Крочек и Любке[9], Рейман и его сотрудники[9,10], Книпкампф и Небель[11], Мэддок[14], Патаи и его сотрудники[14,15] и многие другие). Калориметрические измерения работы выхода, связанные с измерением охлаждающего действия электронной эмиссии, были проделаны Дэвиссоном и Джермером[4], Михелем и Шпаннером[5], Роте[5a] и Гейнце[12]. Фаунд[13]

предложил метод для измерения электронной эмиссии в отсутствии поля; он определяет, таким образом, истинные значения термоионных констант. Его метод основан на непрерывном подводе к катоду положительных ионов из плазмы газового разряда. Гейнце и Вагенер[17] рассчитывают работу выхода на основании измерений контактного потенциала. Этот метод более пригоден для изучения изменений работы выхода, чем для определения ее абсолютного значения. Хэксфорд[10] измерял фотоэлектрическую работу выхода оксидного катода.

До 1915 г. значения работы выхода для оксидов (BaSrCa) считались лежащими между тремя и четырьмя электрон-вольтами. По мере совершенствования вакуумной техники стали наблюдаться более низкие величины, и последние определения работы выхода дают, в большинстве случаев, с точностью до 0,3 eV, значения: 1,1 eV для BaO, 1,4 eV для SrO и 1,9 eV для CaO.

Если катод не полностью активирован или если в нем присутствуют какие-либо загрязнения, то могут наблюдаться более высокие значения. Величина в 1,96 eV для BaO, полученная Фаундом, определяется присутствием газа, который необходим для создания разряда, применяющегося в его методе. Калориметрические измерения работы выхода дали более высокие значения, чем приведенные выше. Однако, термоионные измерения снижают величины, полученные калориметрическими методами, и поэтому становится возможным предположить, что при калориметрических измерениях катоды не были доведены до той степени активации, которая достигается в лучших катодах, исследуемых термоионными методами.

Вследствие того, что коэфициенты A в уравнениях эмиссии являются очень чувствительными к изменениям работы выхода, оказывается более целесообразным характеризовать оксидный катод его работой выхода и током эмиссии при рабочей температуре, например, при 1 000° K. Если сделать это, то результаты, полученные различными экспериментаторами, согласуются значительно лучше, чем при сопоставлении измеренных значений коэфициента A. Измеренные токи эмиссии лежат обычно в пределах десятикратных значений величин: 10 mA/*см*^{2} для BaO, 1 mA/*см*^{2} для SrO, 0,1 mA/*см*^{2} для CaO.

По вопросу об изменении эмиссионных констант в процессе активации существуют серьезные разногласия. Эспе[8] приходит к заключению, что активация определяется ростом коэфициента A, в то время как работа выхода остается неизменной. Гейнце и Вагенер[17] утверждают, что активация происходит лишь вследствие уменьшения работы выхода. Другие (например, Детельс[6], Хэксфорд[10]) показывают, что при активации и работа выхода, и коэфициент A уменьшаются таким образом, что $\lg A$ остается более или менее линейной функцией работы выхода (рис. 10).

Мы не знаем коэфициента прозрачности D в уравнении (11,1) и вследствие этого не можем делать прямого сравнения измеренных значений коэфициента A с его теоретическим значением. Из работ Берденниковой[11], Клаузинга (см. книгу Де-Бура, стр. 275),

Фритца[14] и Прескотта и Моррисона[17] мы знаем, что N_1 равно, примерно, 0,5% от N_0, т. е. от полного числа молекул в 1 *см*³. Таким образом, N_1 является величиной порядка 10^{20}. Эмиссионная кривая Прескотта и Моррисона может быть выражена уравнением

$$I = 5 \cdot 10^2 T^{\frac{5}{4}} \exp\left(-\frac{16\,500}{T}\right).$$

Сопоставляя его с уравнением (11,1) и считая $N_1/N_0 = 0{,}007$, находим, что $D = 5 \cdot 10^{-2}$. Эта величина очень мала по сравнению со значениями D, близкими к единице, наблюдающимися для чистых металлов. Порядок ее, однако, близок к тому, который наблюдается для загрязненных металлов (ср. книгу Реймана, ссылка 13 на стр. 37). Часто наблюдаются для оксидных катодов значения D даже еще более низкие. Так, например, эмиссионная прямая, данная на рис. 1 (Дэшман[9]), соответствует значению $D = 4 \cdot 10^{-4}$, если мы примем, как и раньше, $N_1 = 10^{20}$. Таких низких значений коэфициента прозрачности можно ожидать в том случае, если вследствие сложной структуры поверхности у нее образуется не простой потенциальный скачок, изображенный на рис. 6, а потенциальный барьер. Этот случай теоретически разобран Фаулером (ссылка 8 и раздел 11, 31 книги Statistical Mechanics). Он показал, что коэфициент прозрачности должен находиться приближенно в экспоненциальной зависимости от внешней работы выхода, что согласуется с наблюдениями Детельса и Хэксфорда. Тот наклон прямой, выражающей зависимость $\lg A$ от работы выхода, который был получен Детельсом, должен соответствовать потенциальному барьеру толщиной в несколько ангстремов.

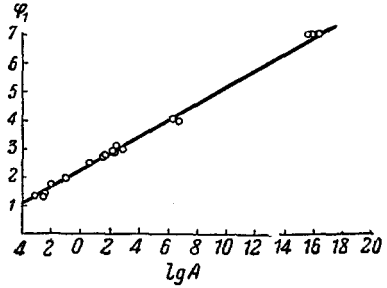

Рис. 10. Зависимость между $\lg A$ и φ_1 (Детельс[6])

Процесс активации может, таким образом, быть разбит на две части: первая — рост числа электронов проводимости при увеличении количества примеси свободного щелочноземельного металла и вторая — уменьшение внешней работы выхода, связанное с образованием поверхностного потенциального барьера при адсорбции или переориентации молекул на поверхности. Тот или иной ход изменения коэфициента A или работы выхода в процессе активации будет, очевидно, зависеть от начального состояния катода и от способа выделения активирующей примеси. Практически оказывается невозможным начинать с совершенно неактивного катода, так как уже в результате операций обезгаживания и первого прохождения тока в некоторой степени начинается процесс активации. Поэтому неудивительно, что в литературе имеются значительные разногласия по вопросу о характере изменений эмиссионных констант в ходе активации.

б) Действие анодного напряжения

Изучение эмиссионных констант оксидного катода усложняется еще тем обстоятельством, что кривая зависимости анодного тока от анодного напряжения не имеет резко выраженного насыщения (рис. 11). Это явление не может быть отнесено за счет присутствия остаточных газов, так как анодный ток нигде не идет выше кривой, соответствующей закону „трех вторых", что имело бы место в случае присутствия положительных ионов, нейтрализующих, хотя бы частично, электронный пространственный заряд. В некоторой мере этот эффект определяется, вероятно, дополнительным нагреванием оксидного слоя проходящим через него током и связанным с этим ростом эмиссии. Кроме того, здесь играет роль и шероховатость оксидной поверхности. Более сильные электрические поля глубже проникают во впадины на поверхности покрытия и вызывают выход электронного тока с тех участков поверхности, которые при более слабых полях полностью экранированы пространственным зарядом.

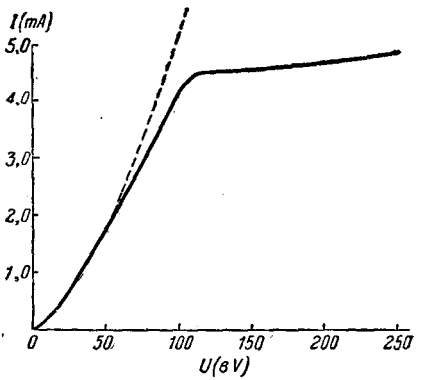

Рис. 11. Термоэлектронный ток с оксидного катода в зависимости от анодного напряжения (Блюитт[18])

в) Электронная температура

Первое исследование распределения по энергиям электронов, эмитированных оксидным катодом, было проведено Коллером[5]. Он построил зависимость логарифма анодного тока от анодного напряжения в пределах небольших задерживающих и ускоряющих напряжений. Хотя полученная линия и оказалась прямой, как если бы распределение было максвелловым, однако, наклон ее соответствовал температуре 1 760° К, в то время как измеренная температура катода была равна всего 1 368° К. Этот же эффект был отмечен также и Роте[5a], который провел исследование при целом ряде различных температур, и каждый раз значение электронной температуры получалось примерно в 1,6 раза больше соответствующей температуры катода. Объяснение этого явления было предложено Ноттингемом[11,15], который исследовал аналогичный эффект для торированного вольфрама. Ноттингем приписывает недостаток медленных электронов действию особого типа внутреннего отражения, которое не наблюдается в случае чистых поверхностей. Коэфициент внутреннего отражения R, вводимый Ноттингемом, имеет вид

$$R = \exp\left(-\frac{E}{C}\right),$$

где E — энергия электрона, а C — константа. Очевидно, что в результате отражения такого типа будут задерживаться преимущественно медленные электроны и температура эмитированных электронов окажется увеличенной. Упоминавшаяся в разделе 11, а) теория Фаулера об отражении электронов от потенциального барьера приводит к более высоким значениям коэфициента отражения для меньших энергий электрона. Однако, зависимость коэфициента отражения от энергии электрона несколько отличается по форме от той, которая дается Ноттингемом.

г) Дробовой эффект

Дробовой эффект у оксидных катодов изучался в различных областях частот Джонсоном[5], Козановским и Вильямсом[9] и другими. Работы этих исследователей обнаружили аномальные эффекты двух типов. В области токов насыщения при частотах ниже 5 000 герц уровень шумов оказывается гораздо более высоким, чем это следовало бы ожидать из элементарной теории. Этот эффект был детально изучен Джонсоном. Теоретически он был разобран Шоттки[5a], который в согласии с Джонсоном объясняет его флуктуациями термоионных свойств катодной поверхности. Эта интерпретация позволила ему провести аналогию с флуктуациями источников света и назвать это аномальное явление „фликкер-эффектом", т. е. „мерцанием". Шоттки выдвигает предположение, что флуктуация эмиссии соответствует появлению и исчезновению отдельных атомов активного материала, повидимому, бария. На основании кривых Джонсона он приходит к заключению, что число таких атомов, находящихся в каждый данный момент на поверхности, равно примерно одной трети общего количества атомов, образующих поверхность. Среднюю продолжительность жизни этих адсорбированных атомов он определяет примерно в 0,001 сек.

Второй тип аномального дробового эффекта наблюдается в том случае, когда сила тока ограничивается действием пространственного заряда. В этой области токов при увеличении анодного напряжения уровень шумов вначале возрастает до величин, значительно превосходящих расчетные, проходит через максимум и затем, при достижении тока насыщения, снижается до теоретического значения (в том случае, если частота достаточно велика). Козановский и Вильямс объясняют этот эффект эмиссией положительных ионов, которые оказываются как бы в ловушке в области минимума потенциала, образующегося в результате действия пространственного заряда. Каждый ион вследствие своей большой массы и соответственно малой подвижности может освободить из пространственного заряда несколько сот электронов и, таким образом, создать сравнительно большую флуктуацию анодного тока. Эта гипотеза подкрепляется дальнейшими экспериментами Козановского и Вильямса, в которых они подводили от внешнего источника положительные ионы в область пространственного заряда вокруг катода из чистого вольфрама. Ход изменения дробового эффекта был при этом почти таким же, как и в случае оксидных катодов.

Зависимость от температуры уровня шумов, определяемого дробовым эффектом, в коммерческом триоде с оксидным катодом была исследована Шепеси[18]. Целый ряд явлений, увеличивающих помехи дробового эффекта, быстро усиливаются в тех случаях, когда рабочая температура катода лежит выше или ниже области 875—1 050° K.

д) Фотоэффект и вторичная эмиссия

При низких температурах единственными источниками фотоэлектронов являются заполненная энергетическая полоса и невозбужденные энергетические уровни примеси (см. рис. 6). Фотоэлектрическая работа выхода, определенная на основании красного порога фотоэффекта, должна, таким образом, равняться термоионной работе выхода, т. е. величине $\left(\varphi + \frac{Q_1}{2}\right)$. Это, повидимому, и имеет место. Хэксфорд[10] измерял фотоэлектрическую и термоионную работу выхода и получил одну и ту же величину, равную примерно 1,3 eV.

При более высоких температурах появляется новый источник фотоэлектронов, так как уже значительное число электронов находится в полосе проводимости. Эти электроны требуют для выхода из оксида энергии, равной только величине φ. При повышении температуры число электронов в полосе проводимости возрастает, и потому можно ожидать увеличения фототока. Эта мысль была высказана Моргулисом и Нагорским[17] для объяснения аномального роста фототока, наблюдавшегося Бодеманом[8], Ньюбери[8], Ньюбери и Лемери[11] и др.

Аналогичное возрастание при увеличении температуры наблюдалось Моргулисом и Нагорским[17] и для вторичной электронной эмиссии с оксидных катодов.

Этим авторам удалось измерить температурную зависимость „аномальной“ части вторичной эмиссии. Полулогарифмический график зависимости аномальной вторичной эмиссии от $\frac{1}{T}$ оказался правильной прямой линией с наклоном, соответствующим энергии порядка 0,7 eV.

Если эта эмиссия вызывается ростом числа электронов в полосе проводимости, то мы можем заключить, что $\frac{Q_1}{2} = 0{,}7$ eV и $Q_1 = 1{,}4$ eV, что находится в хорошем соответствии со значением 1,6 eV, выведенным в разделе 4, а) на основе данных об электропроводности.

е) Изменение во времени

Если снимать с оксидного активного катода полный ток эмиссии, то последний начинает падать, вначале очень быстро, а затем все медленнее и медленнее, приближаясь к постоянному конечному значению. Начальный ток может в десять и более раз превышать это конечное значение. При рабочих температурах технических катодов это уменьшение эмиссии происходит настолько быстро,

что его нельзя заметить без применения специальных методов. Для более низких температур это снижение идет, однако, медленнее, так что при температуре 600° К может потребоваться несколько часов, чтобы ток опустился до величины, отличающейся не больше чем на 10% от своего постоянного конечного значения. Это явление изучалось Беккером[8(1)], Беккером и Сирсом[10], Книпкампфом и Небелем[11] и Блюиттом[18]. На рис. 12 показана эмиссия с оксидного катода при 880° К как функция времени, протекшего после наложения анодного напряжения. Правая часть кривой показывает восстановление эмиссии при прокаливании катода без отбора тока.

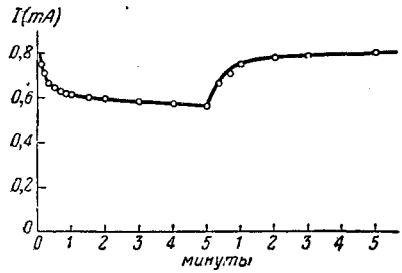

Рис. 12. Падение и восстановление эмиссии оксидного катода (Блюитт[18])

Первая половина кривой показывает падение эмиссии при съеме тока. Вторая половина показывает восстановление активности при прокаливании катода без отбора тока

Было показано (Блюитт[18]), что падение эмиссии зависит от тока эмиссии, а не от анодного напряжения. Это указывает на то, что эффект имеет скорее объемный, чем поверхностный характер. Возможно, что падение эмиссии вызывается или электролитическим отводом бария с поверхности или электролитическим выделением кислорода на поверхности оксида с соответствующей нейтрализацией активного поверхностного слоя свободного бария. Беккер и Книпкампф и Небель отдают предпочтение последней возможности, так как известно, что в процессе падения эмиссии происходит выделение кислорода. Беккер отмечает, однако, что выделение кислорода является поверхностным эффектом, зависящим от анодного напряжения.

Из-за отсутствия более полных данных не представляется возможным сделать выбор между двумя альтернативами. Во всяком случае электролитический ток увеличивает градиент концентрации в оксидном слое. Возникает обратная диффузия атомов или ионов, и снижение эмиссии прекращается тогда, когда обе скорости переноса становятся равными. Температурная зависимость процесса восстановления показывает, что теплота диффузии равна примерно 17 *кг кал*.

При всяком изменении температуры катода равновесие между электролизом и диффузией нарушается, и электронная эмиссия медленно приближается к величине, соответствующей новому состоянию равновесия. Явление этого типа наблюдалось Дэвиссоном и Джермером[4]. Очевидно, что в оксидной лампе, работающей в режиме насыщения, изменение тока будет отставать от вызывающих его изменений потенциалов электродов или температуры катода. Но так как большинство технических оксидных катодов работает в режимах ограничения тока пространственным зарядом, эти явления редко вызывают помехи.

ж) Влияние газов на электронную эмиссию

В присутствии активных газов эмиссия оксидного катода может претерпевать существенные изменения. Из всех обычных газов, испытанных до сих пор, наиболее разрушительное действие оказывает, повидимому, кислород. Находясь при давлении 10^{-4} *мм* Hg, кислород может снизить эмиссию на несколько порядков; давление в 10^{-3} *мм* Hg достаточно для полного отравления катода (Коллер[5], Рейман и Мургочи[9]). Если откачать кислород после полного или частичного отравления, то путем сильного прокаливания или ионной бомбардировки в инертном газе бывает еще возможно восстановить эмиссию. Бенджамин и Руксби[12] отмечают, что отравленный катод с покрытием из BaO всегда может быть реактивирован, в то время как катод с покрытием из BaO + SrO может быть настолько сильно отравлен кислородом, что реактивация его оказывается невозможной.

Водяной пар также является активным отравляющим агентом для оксидного катода (Коллер[5]). Качественно влияние его аналогично влиянию кислорода.

По Коллеру[5] восстанавливающие газы, как CO и H_2, оказывают благоприятное действие. Арнольд[3] утверждает, что водород является сильно исцеляющим средством, что он может восстановить сильно дезактивированный катод. Рейман и Мургочи[9] считают, с другой стороны, что на полностью активированный катод водород оказывает некоторое вредное действие.

Нейтральные газы, как CO_2 и N_2, мало влияют на эмиссию. Арнольд[3] считает, что CO_2 оказывает слабое отравляющее действие. По Коллеру[5] же он, наоборот, оказывает небольшое благоприятное действие. Прескотт и Моррисон[17] показали, что длительное пребывание в атмосфере CO_2 полностью дезактивирует катод. Рейман (ссылка 13, стр. 203) устанавливает, что азот способен восстановить дезактивированный катод.

Коллер[5] изучал влияние аргона и нашел, что он слегка улучшает эмиссию. Прокаливание в метане (Прескотт и Моррисон[17]) или в каких-либо других органических газах или парах настолько способствует активации, что иногда после этого всякая другая активация оказывается излишней.

Однако, повидимому, никакой газ не способен привести катод в более активное состояние, чем то, которое может быть достигнуто лучшими методами активации в высоком вакууме.

з) Влияние бомбардировки положительными ионами на электронную эмиссию

По Коллеру[5] бомбардировка положительными ионами CO_2 или других газов улучшает эмиссию оксидного катода. Рейман (ссылка 13, стр. 203) также наблюдал этот эффект; однако, он утверждает, что продолжительная бомбардировка положительными ионами приводит в конце концов к дезактивации катода. Хэлл[8] отмечает вредное действие бомбардировки ионами ртути и разреженных газов при скоростях ионов, превышающих 20—25 V.

Вредное действие продолжительной или слишком интенсивной ионной бомбардировки в разреженном газе может быть объяснено распылением активного поверхностного слоя катода.

и) Распределение эмиссии по поверхности

Микроскопическое исследование оксидных катодов показывает, что в результате обычных процессов препарирования поверхность катода получается грубой и неправильной. Вследствие этого возникают как тепловые неравномерности, так и местные концентрации электрического поля у вершин мелких выступов. Если покрытие особенно грубо, то в точках, с которых снимаются большие токи, могут возникнуть местные перегревы с соответствующим дальнейшим увеличением эмиссионного тока.

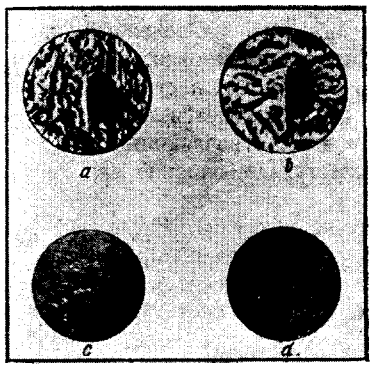

Рис. 13. Оптические и электронные микрофотографии оксидных катодов (Гейнце и Вагенер[15, 18])

a — оптическая микрофотография обычного оксидного катода; *b* — электронная микрофотография того же катода; *c* — оптическая микрофотография катода, изготовленного по методу Патаи и Томашека; *d* — электронная микрофотография того же катода

Возможно, что этим объясняются яркие пятна, которые наблюдаются на поверхности катода при съеме с него больших токов (ср. Эспе[6]).

Однако, и при сравнительно гладких поверхностях может наблюдаться с помощью электронного микроскопа очень пятнистая эмиссионная картина.

На рис. 13, *a* и *b*, взятом из статьи Гейнце и Вагенера[15], показаны оптическая и электронная микрофотографии одного и того же катода, из которых следует, что между неровностями поверхности и точками высокой эмиссии не существует никакого соответствия[1]). Исчерпывающее изучение этого явления было недавно закончено Гейнце и Вагенером[18], которые показали, что неравномерное распределение эмиссии по поверхности определяется, главным образом, различием в работе выхода для различных граней кристаллов, обращенных к поверхности.

Они показали, что работы выхода для различных граней кристалла окиси бария могут отличаться друг от друга на величину около 0,4 eV, так что эмиссия катода определяется почти полностью кристаллами, которые обращены к поверхности гранями с низкой работой выхода.

Ряд блестящих электронных микрофотографий оксидного катода может быть найден в статьях Брюхе и Иогансона[11], Рихтера[12],

---

[1]) Электронно-микроскопические исследования Н. Г. Сушкина, проведенные в лаборатории МЭИ, не подтверждают этого вывода Гейнце и Вагенера. *Примеч. переводчиков.*

Кнехта[13], Брюхе[14], Гейнце и Вагенера[15,18], Бенджамина, Хэка и Дженкинса[17] и многих других.

Из снимков на рис. 13 видно, что с помощью специальной методики изготовления можно уменьшить неравномерности распределения эмиссии по поверхности до таких пределов, что они становятся уже незаметными. На рис. 13, *c* и *d* (Гейнце и Вагенер[18]) показаны оптическая и электронная микрофотографии катода, изготовленного методом коллоидального осаждения Патаи и Томашека[15].

к) Влияние размера частиц на эмиссию

Работа Бенджамина, Хэка и Дженкинса[17] показывает, что эффективность катода с покрытием из BaSr-оксида возрастает с уменьшением размеров частиц оксида.

Хотя на основании этой работы и нельзя вывести никакой непрерывной закономерности, однако, повидимому, можно считать, что при уменьшении размеров частиц со 100 μ до 3—7 μ эмиссия возрастает примерно в два раза. Бузаг[15] исследовал эмиссию катодов, покрытие которых состоит из коллоидальных частиц, и нашел, что при уменьшении размеров частиц в области коллоидальных величин эффективность катода падает. Максимум эмиссии, повидимому, соответствует размеру частиц, лежащему непосредственно ниже верхней границы коллоидной области. В экспериментах этого типа эмиссия измеряется при постоянной мощности накала, так что температуры катодов могут быть неодинаковыми вследствие различий в излучательных способностях. Поэтому вполне возможно, что для различно изготовленных катодов и не существует никакого действительного различия ни в работе выхода, ни в коэфициенте A.

л) Потеря эмиссии

Всякая вполне удовлетворительная теория процесса активации должна объяснять тот факт, что задолго до исчерпания запаса оксида эмиссия может упасть до столь низкой величины, что катод становится совершенно негодным. По своему внешнему виду „мертвый“ катод может оставаться совершенно таким же, каким он был в активном состоянии. А между тем часто оказывается невозможным восстановить активность ни одним из обычных методов.

Клаузинг считает (см. книгу Де-Бура, ссылка 1 на стр. 283), что такое падение эмиссии вызывается уменьшением коэфициента A в эмиссионном уравнении. Работа выхода остается, повидимому, более или менее постоянной. Очевидно, становится невозможным дальнейший приток свободного (BaSrCa) и величина $N_1^{1/2}$ в уравнении (4,2) падает до весьма низкого значения.

Для катодов со смешанным оксидным покрытием это явление вполне понятно. Так, например, в катоде с покрытием из BaO — SrO из поверхностного слоя испаряется, главным образом, BaO, и в покрытии увеличивается относительное содержание менее активного

SrO (ср. Бенджамин и Руксби[12]). Для явления падения эмиссии у других типов оксидных катодов было предложено много других объяснений. Рейман и Мургочи[9] выдвигают предположение, что свободный кислород и (BaSrCa) соединяются внутри покрытия и заполняют существующие в нем поры. Покрытие становится в конце концов настолько плотным, что свободная диффузия в нем оказывается невозможной. Если в поддержании выделения свободного (BaSrCa) существенную роль играла химическая реакция между оксидом и керном, то возможно, что с течением времени затрудняется подход к границе керна присутствующих в нем химически активных примесей, или что на этой границе образуется слой окиси металла керна, разделяющий реагирующие компоненты.

12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве материалов для термоионных катодов было испытано большое количество различных составов (ср. Дэшман[9]). Однако, ни один из них не оказался даже приблизительно столь же эффективным, как оксиды щелочноземельных металлов. Возможно, что эмиссия с этих веществ не сможет быть увеличена больше, чем в десять раз по сравнению с тем, что уже достигнуто. Тем не менее остается еще большое число существенных вопросов, которые должны быть разрешены до того, как оксидный катод сможет считаться вполне удовлетворительным и надежно освоенным.

Большим недостатком экспериментальных работ в прошлом является слабое изучение механического состояния оксида. Часто определения свойств объемного характера искажались явлениями чисто поверхностного происхождения, причем в различной степени зависящими от размеров отдельных кристаллов. Очевидно, что в число задач дальнейшего развития должно быть включено исследование свойств отдельных кристаллов окислов щелочноземельных металлов. В этом направлении начало положено Гейнце и Вагенером[18] в их работе по изучению термоионной эмиссии с различных кристаллических граней мелких кристаллов окиси бария. Нет сомнений в том, что полное изучение свойств монокристаллов окислов щелочноземельных металлов и последующее распространение полученных сведений на покрытия с известным размером частиц и с известной пористостью разъяснят большинство противоречий и несоответствий, которые в настоящее время затрудняют понимание нами всего комплекса явлений, связанных с оксидными катодами.

13. БИБЛИОГРАФИЯ

Ниже приводится список примерно 120 работ. За период с 1925 г. он является, как нам кажется, достаточно полным. Ссылки на более ранние работы могут быть найдены в обзорных статьях, включенных в наш список. В скобках после названия статьи помещено краткое указание о содержащемся в ней материале, представляющем особый интерес в связи с оксидными катодами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *1904*

A. Wehnelt, Ann. Physik, **14,** 425.

2. *1906*

F. Horton, Phil. Mag., **11,** 505 (Электропроводность CaO и BaO).

3. *1920*

H. D. Arnold, Phys. Rev., **16,** 70 (Явления, связанные с оксидными катодами).

C. Davisson and H. A. Pidgeon, Phys. Rev., **15,** 533 (Активирование накаленной вольфрамовой нити в паре BaO).

3а. *1923*

J. W. Mellor, Treatise on Inorganic Chemistry, **3,** 660.

4. *1924*

C. Davisson and L. H. Germer, Phys. Rev., **24,** 666 (Калориметрическое определение работы выхода для оксидного покрытия на платине).

H. J. Spanner, Ann. Physik, **75,** 609 (Электропроводность и термоионная эмиссия BaO, SrO и CaO).

5. *1925*

H. A. Barton, Phys. Rev., **26,** 360 (Выделение отрицательных кислородных ионов из оксидных катодов).

J. B. Johnson, Phys. Rev., **26,** 71 („Фликкер"-эффект у оксидных катодов; ср. W. Schottky, 1926).

L. R. Koller, Phys. Rev., **25,** 671 (Электронная эмиссия оксидных катодов).

G. Michel and H. J. Spanner, Z. Physik, **35,** 395 (Калориметрическое определение работы выхода для BaO, SrO и CaO).

5а. *1926*

M. S. Glass, Phys. Rev., **28,** 521 (Зависимость от температуры работы выхода оксидного катода с платиновым керном).

H. Rothe, Z. Physik, **36,** 737 (Работа выхода оксидных катодов); Z. Physik, **37,** 414 (Электронные температуры у оксидных катодов).

W. Schottky, Phys. Rev., **28,** 74 (Объяснение результатов, полученных J. B. Johnson, 1925).

E. E. Schumacher, J. Am. Chem. Soc., **48,** 396 (Температура плавления CaO, SrO и BaO).

6. *1927*

F. Detels, Z. Hochfrequenz, **30,** 10 u. 52 (Формовочные процессы в оксидных катодах).

W. Espe, Wiss. Veröff. aus der Siemens-Konzern, **5** (111), 29 u. 46 (Эмиссионные процессы и термоионные константы оксидных катодов).

W. Statz, Z. techn. Physik, **8,** 451 (Методы препарирования оксидных катодов).

7. *1928*

J. M. Eglin, Phys. Rev., **31,** 1127 (Abstract) (Эмиссионные константы оксидных катодов).

A. W. Hull, Trans. A. I. E. E., **47,** 753 (Катоды полой формы).

W. Shottky and H. Rothe, Handb. d. Experiment. Phys., Vol. **13,** Pt. 2, pp. 215—232.

H. Simon, Handb. d. Experiment. Phys., 1928, Vol. **13,** Pt. 2, 305—314 (Обзорные статьи).

M. de K. Thompson and W. G. Armstrong, Trans. Am. El. Chem. Soc., **54,** 85 (Упругость паров BaO).

C. Zwikker, Physica, **8,** 241 (Упругость паров BaO) (Статья на фламандском языке).

8. *1929*

J. A. Becker (1), Phys. Rev., **34,** 1323 (Активация и эмиссия оксидных катодов); (2) Trans. Am. El. Chem. Soc., **55,** 153 („История жизни адсорбированных атомов и ионов").

A. Bodemann, Ann. Physik, **3,** 614 (Фотоэлектрический эффект у оксидных катодов).

W. Espe, Z. techn. Physik, **10,** 489 (Термоионные константы оксидных катодов).

P. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., **122,** 36 (Термоионная константа *A*).

B. Hodgson, L. S. Harley and O. S. Pratt, J. I. E. E., **67,** 762 (Препарирование оксидных катодов).

A. W. Hull, Gen. Elec. Rev., **32,** 213 and 390 (Явления при бомбардировке оксидных катодов положительными ионами).

V. C. MacNabb, J. Opt. Soc. Am. and Rev. Sci. Inst., **19,** 33 (Активация оксидных катодов).

K. Newbury, Phys. Rev., **34,** 1418 (Фотоэлектрический эффект у оксидных катодов).

9. *1930*

N. C. Beese, Phys. Rev., **36,** 1309 (Сплав Ba — Ni в качестве материала кернов оксидных катодов).

S. Dushman, Rev. Mod. Phys., **2,** 381 (Обзорная статья; стр. 418 — 444 посвящены оксидным катодам).

A. Gehrts, Z. techn. Physik, **11,** 246 (Обзорная статья).

H. N. Kozanowski and N. H. Williams, Phys. Rev., **36,** 1314 (Дробовой эффект у оксидных катодов).

J. Kroczek u. E. Lübcke, Wiss. Veröff. aus der Siemens-Konzern, **9** (II), 252 (Электропроводность и эмиссия оксидных катодов).

E. F. Lowry, Phys. Rev., **35,** 1367 (Роль металла керна в оксидном катоде).

A. L. Reimann and R. Murgoci, Phil. Mag., **9,** 440 (Эмиссия и электропроводность оксидных катодов).

E. R. Wagner, Electronics, **1,** 178 (Препарирование и активация оксидных катодов).

С. П. Гвоздов, Вестник электропромышленности, № 12.

А. А. Иванов, Бюллетень ВЭО, № 8.

10. *1931*

W. Albricht, Physica, **11,** 146 (Статья на фламандском языке) (Соотношение между электронной эмиссией и электропроводностью оксида в процессе активации).

J. A. Becker, Trans. Am. El. Chem. Soc., **59,** 207 (Электропроводность BaO + SrO).

J. A. Becker and R. W. Sears, Phys. Rev., **38,** 2193 (Процесс активации оксидных катодов).

W. S. Huxford, Phys. Rev., **38,** 379 (Фотоэмиссия оксидных катодов).

H. Nelson, Physics, **1,** 84 (Свойства пленок бария на вольфраме).

K. Newbury and F. Lemery, J. Opt. Soc. Am., **21,** 276 (Фотоэлектрический эффект у оксидных катодов).

A. L. Reimann and L. R. G. Treloar, Phil. Mag., **12,** 1073 (Эмиссия и электропроводность оксидных катодов).

N. H. Williams and W. S. Huxford, Phys. Rev., **37,** 463 (Электропроводность оксидных покрытий).

I. Langmuir and D. S. Villars, J. Am. Chem. Soc., **53,** 486.

11. *1932*

T. P. Berdennikowa, Sow. Phys., **2,** 77 (Химическое обнаружение свободного бария в оксидных катодах).

E. Brüche and H. Johannson, Naturwiss., **20,** 353, Ann. Physik, **15,** 145 (Исследование оксидных катодов с помощью электронного микроскопа).

A. Gehrts, Naturwiss., **20,** 732 (Обзорная статья).

H. Kniepkampf and C. Nebel, Wiss. Veröff. aus der Siemens-Konzern, **11** (II), 75 (Механизм эмиссии оксидных катодов).
W. Meyer u. Schmidt, Z. Physik, **13**, 137 (Электропроводность BaO).
W. B. Nottingham, Phys. Rev., **41**, 793 (Эмиссия со сложных поверхностей).
А. А. Иванов, Производство термитных таблеток для бариевых ламп, Энергоиздат.

12. *1933*

M. Benjamin and H. P. Rooksby, Phil. Mag., **15**, 810; **16**, 519 (Эмиссия и структура оксидных катодов).
W. G. Burgers, Z. Physik, **80**, 352 (Исследование катодов BaO + SrO с помощью рентгеновых лучей).
A. Classen u. C. F. Veenemans, Z. Physik, **80**, 342 (Упругости паров BaO, SrO и CaO).
P. Clausing and J. B. Ludwig, Physica, **13**, 193 (Излучательная способность оксидных покрытий).
W. Heinze, Ann. Physik, **16**, 41 (Калориметрическое определение работы выхода оксидных катодов).
E. F. Richter, Z. Physik, **86**, 697 (Исследование оксидных катодов с помощью электронного микроскопа).
J. B. Taylor and I. Langmuir, Phys. Rev., **44**, 423 (Свойства пленок цезия на вольфраме).

13. *1934*

C. G. Found, Phys. Rev., **45**, 519 (Методы газового разряда для измерения работы выхода).
W. Knecht, Ann. Physik, **20**, 161 (Электронно-микроскопические изображения оксидных катодов).
L. Piatti, N. Cim., **11**, 77 (Обзорная статья).
A. L. Reimann, Thermionic Emission (Wiley, 1934). (Гл. VI посвящена оксидным катодам). Есть русский перевод (Гостехиздат, 1940).
А. А. Шапошников, Электронные и ионные приборы, КУБУЧ, стр. 306.
Г. А. Тягунов, Светотехника, № 4.

14. *1935*

P. A. Anderson, Phys. Rev., **47**, 958 (Работа выхода бария; см. Anderson, 1938).
J. A. Becker, Rev. Mod. Phys., **7**, 95 (Общий обзор по термоионной эмиссии).
M. Benjamin, Phil. Mag., **20**, 1 (Влияние металлических примесей в керне оксидных катодов).
J. H. de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena, Кэмбридж (Имеется русский перевод, ОНТИ, 1936).
E. Brüche, Z. Physik, **98**, 77 (Исследование оксидных катодов с помощью электронного микроскопа).
H. Fritz, Mikrochemie, **17**, 191 (Микрохимическое определение содержания свободного бария в оксидных катодах).
H. Gaertner, Phil. Mag., **19**, 82 (Дифракция электронов на оксидных катодах).
K. K. Kelley, Bull. U. S. Dept. of the interior, Bureau of Mines: Bull. 383 — Vapor Pressures of Inorganic Substances; Bull. 394 — A Revision of the Entropies of Inorganic Substances.
A. J. Maddock, Phil. Mag., **19**, 422 (Активация оксидных катодов).
E. Pataiu. G. Frank, Z. techn. Physik, **16**, 254 (Эмиссионные константы оксидных катодов).
A. L. Reimann, Phil. Mag., **20**, 594 (Эмиссионные константы оксидных катодов).
E. Rudberg and J. Lempert, J. Chem. Phys., **3**, 627 (Упругость паров бария; ср. Van Liempt, 1936).
W. Schottky, Naturwiss., **23**, 116 (Теория полупроводников).
Fritsch, Ann. Physik, **22**, 375.

15. *1936*

J. P. Blewett and E. J. Jones, Phys. Rev., **50,** 464 (Ионная эмиссия с нагретых солей).
J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **55,** 443 (Энергия и структура молекул щелочноземельных окислов).
A. von Buzágh, Koll. Z., **77,** 172 (Влияние размера частиц на эмиссию оксидных катодов).
A. N. Guthrie, Phys. Rev., **49,** 868 (Abstract) (Поверхностная ионизация бария на вольфраме).
W. Heinze u. S. Wagener, Z. techn. Physik, **17,** 645 (Поверхностное распределение эмиссии оксидных катодов).
J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **55,** 468 (Упругость паров бария).
G. Mönch, Ann. Physik, **26,** 481 (Термоэлектрический эффект для Cu_2O; содержатся ссылки на более раннюю работу).
W. B. Nottingham, Phys. Rev., **49,** 78 (Эмиссия со сложных поверхностей).
E. Patai u. Z. Tomaschek, Koll. Z., **74,** 253; **75,** 80 (Изготовление оксидных покрытий из коллоидальных частиц).
R. H. Fowler, Statistical Mechanics (Cambridge Press, second edition).

16. *1937*

G. Hermann, Z. physik. Chem., **35B,** 298 (Упругость паров BaO).
H. Isensee, Z. physik. Chem., **35B,** 309 (Выделение кислорода в процессе активации оксидного катода).
E. A. Lederer and D. H. Walmsley, RCA Rev., **2,** 117 (Восстановление BaO танталом).
M. Schriel, Z. Anorg. Chem., **231,** 313 (Поиски низшего окисла бария Ba_2O).
G. Bauer, Ann. Physik, **30,** 433.

17. *1938*

P. A. Anderson, Phys. Rev., **54,** 753 (Контактная разность потенциалов между Ba и Mg).
C. H. Bachman and C. W. Carnahan, Proc. I. R. E., **26,** 529 (Эмиссия отрицательных ионов с оксидных катодов).
M. Banjamin and R. O. Jenkins, Phil. Mag., **26,** 1049 (Миграция бария на вольфраме и никеле).
M. Benjamin, R. J. Huck and R. O. Jenkins, Proc. Phys. Soc., **50,** 345 (Влияние размера частиц на эмиссию оксидных катодов).
J. P. Blewett, Phys. Rev., **53,** 935 (Abstract) (Химические реакции с BaO).
E. U. Condon, Phys. Rev., **54,** 1089 (Внешний фотоэффект у полупроводников).
J. A. Darbyshire, Proc. Phys. Soc., **50,** 635 (Дифракция электронов на оксидных катодах).
B. Gsaye u. S. Wagener, Z. Physik, **110,** 145 (Контактные потенциалы между металлами и диэлектриками).
W. Heinze and S. Wagener, Z. Physik, **110,** 164 (Изменение эмиссионных констант оксидных катодов в процессе активации).
W. Heinze u. W. Hass, Z. techn. Physik, **19,** 166 (Метод контактного потенциала для измерения температуры).
A. W. Hull, Phys. Rev., **53,** 936 (Abstract) (Новый тип оксидного катода; „миграционный" катод).
J. E. Mayer and I. H. Wintner, J. Chem. Phys., **6,** 301 (Упругости паров галоидных солей щелочных металлов).
N. Morgulis and A. Nagorsky, Techn. Phys. USSR., **5,** 848 (Вторичная эмиссия с оксидных катодов).
C. H. Prescott and J. Morrison, J. Am. Chem. Soc., **60,** 3047 (Химическое измерение содержания свободного бария в активных катодах)

R. Suhrmann u. C. Frühling, Naturwiss., **26,** 108 (Письмо) (Эмиссия оксидных катодов).
А. А. Шапошников, Электронные и ионные приборы, Связьтехиздат, стр. 310.

18. *1939*

J. P. Blewett, Phys. Rev., **55,** 713 (Падение эмиссии оксидных катодов).
J. P. Blewett, Rev. Sci. Inst. **10,** 231 (Вакуумные весы).
J. P. Blewett, H. A. Liebhafsky and E. F. Hennelly, J. Chem. Phys., **7,** 478 (Скорость испарения BaO).
L. F. Broadway and A. F. Pearce, Proc. Phys. Soc., **51,** 335 (Эмиссия отрицательных ионов с оксидных катодов).
R. J. Cashman and E. Bassoe, Phys. Rev., **55,** 63 (Фотоэлектрические свойства Ba).
W. Heinze u. S. Wagener, Z. techn. Physik, **20,** 16 (Исследование эмиссии оксидных катодов с помощью электронного микроскопа).
A. W. Hull, Phys. Rev., **55,** 1145 (Abstract) („Распределительный" („disperser") катод).
C. H. Prescott and J. Morrison, Rev. Sci. Inst., **10,** 36 (Температурная шкала для оксидных катодов).
Z. Szepesi, Wireless Eng., **16,** 67 (Температурные изменения дробового эффекта у оксидных катодов).
Эспе и Кнолль, Технология электровакуумных материалов, Оборонгиз, стр. 102—103.
А. А. Иванов, Технология электровакуумного производства, Оборонгиз, стр. 99—102.