

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫЕ КАТОДЫ

*Н. Д. Моргулис*

Исследование термоэлектронной эмиссии и дальнейшее усовершенствование термокатодов приобрели за последние годы очень большое значение и проводятся весьма широко. Причиной этого являются два обстоятельства. Во-первых, быстрое развитие электронной техники, свидетелями которого мы в настоящее время являемся, требует всемерного усовершенствования старых и создания большого числа новых электронных приборов. На пути решения этих задач самым узким и трудно преодолимым местом является часто термокатод, от надёжности и эффективности которого зависит вся работа данного электронного прибора, а значит, и всего устройства в целом. Во-вторых, физические процессы, определяющие эмиссионную активность термокатодов и в первую очередь полупроводниковых-оксидных (см. ниже), представляют собой очень сложный и интересный комплекс, решение которого потребовало введения в действие целого арсенала разнообразных и новых методик исследования. В результате всего этого в настоящее время уже достигнуты существенные успехи и опубликовано большое число исследований по этой важной проблеме современной физической катодной электроники.

Было опубликовано также несколько обзоров<sup>1</sup> по вопросу о термокатадах и в первую очередь оксидных, однако в связи с бурным развитием исследований эти обзоры уже несколько устарели и не могут поэтому дать достаточно ясной картины современного состояния вопроса в целом. Последнее обстоятельство, а также и важность проблемы и явились причиной написания настоящего обзора, охватывающего литературу до конца 1953 г.

Переходя непосредственно к рассмотрению материала обзора, необходимо отметить, что известный нам в настоящее время ассортимент термокатодов является весьма разнообразным по

своей природе. Поэтому будет полезно для последующего рассмотрения термокатодов распределить их на следующие родственные группы: I—металлические катоды, состоящие из: 1) чистых металлов и 2) металлов, покрытых монокристаллическими плёнками, и II—неметаллические катоды, состоящие из: 1) оксидов щелочно-земельных металлов, 2) разных химических соединений металлов и 3) смешанных металло-керамических систем. Конечно, подобная классификация является несколько условной, однако для нашего изложения она будет весьма полезной. В заключение отметим ещё, что, сравнивая между собой различные катоды для вакуумных приборов, мы будем характеризовать их качество плотностью термоэмиссии при рабочей температуре и той скоростью, с какой испаряется при этом материал катода; в последнем случае следует иметь ещё в виду и качественное различие разных материалов.

## I. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТОДЫ

### 1. Чистые металлы

Применение чистых металлов в качестве термокатодов ограничено, естественно, той областью, где последним приходится работать в столь неблагоприятных и форсированных условиях, при которых нормальное функционирование различных катодов активированного типа делается практически невозможным. При выборе соответствующих металлов в качестве термокатодов следует руководствоваться их эмиссионной способностью, экономичностью и скоростью испарения, определяющими их срок службы; сводка этих данных для пяти наиболее тугоплавких, т. е. потенциально возможных для использования металлов, приведена в таблице I<sup>2</sup>.

Таблица I

Металл	$T_{\text{плавл}} \text{ } ^\circ\text{K}$	$A \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$	$\varphi \text{ эв}$	$T_0 \text{ } ^\circ\text{K}$ для $J = 3 \text{ а/см}^2$	Скорость испарения при $T_0 \text{ } ^\circ\text{K}$ $\text{мг/см}^2 \cdot \text{сек}$
Re	3710	720	4,74	2590	$< 0,043$
W	3655	75	4,55	2780	0,043
Ta	3300	55	4,19	2585	0,043
Mo	2850	51	4,17	2580	14,0
Nb	2770	29	4,01	2560	0,42

Следует иметь в виду, что приведённые в этой таблице значения работы выхода  $\varphi$  и постоянной  $A$  являются усреднёнными, полученными для поликристаллических образцов; значения же этих величин для разных поверхностей монокристалла могут заметно отличаться, как это видно из таблицы II, где приведены данные для вольфрама.

Таблица II

Индекс грани	111	112	116	001	110
$\varphi$ , эВ	4,39	4,69	4,39	4,56	4,68
$A$ а/см <sup>2</sup> ·град <sup>2</sup>	35	125	53	117	15

На рис. 1 металлический вольфрамовый катод схематически сопоставляется по области рабочих температур и плотности термоэмиссии с различными катодами других типов, свойства которых будут рассмотрены ниже.

Как следует из таблицы I, выбор чистых металлов в качестве термокатодов ограничен пока только W и Ta, применяемыми в настоящее время: первый — в прямонакальном, а второй — в подогревном виде<sup>2</sup>. Вопрос о возможности исполь-

зования рения, как наиболее тугоплавкого металла, пока весьма неясен, так как по этому поводу мы располагаем ещё весьма ограниченными данными<sup>3</sup>, полученными своеобразным методом использования рениевых слоёв, нанесённых на вольфрамовый керн. В этом случае нас привлекает относительно высокая эмиссионная способность и одновременно весьма низкая меньшая даже, чем у вольфрама, скорость испарения. Вычисление эмиссии производится при помощи известной формулы Ричардсона:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $A = A_0 \bar{D} e^{-\frac{\alpha}{k}}$ ,  $\bar{D}$  — средний коэффициент прозрачности потенциального барьера и  $\alpha$  — температурный коэффициент работы выхода.

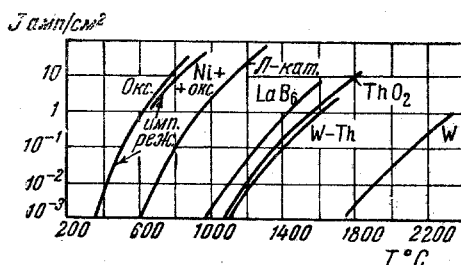


Рис. 1.

В таблице I обращает на себя внимание аномально большое ( $720 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$ ) значение коэффициента  $A$  эмиссионной формулы в случае Re по сравнению с теоретическим значением  $A_0 = 120 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$  для чистых металлов; подобные аномалии получались в прошлом и для Ni, Pt и Zn. В связи с попыткой объяснения подобного явления перекрыванием энергетических зон электронов<sup>4</sup> было обращено внимание на то, что в последних тщательных измерениях эта аномалия для случая Ni, Pt и Zn оказалась уже устранённой путём очень тщательной очистки поверхности этих металлов, для которых можно принять сейчас следующие значения эмиссионных постоянных<sup>5</sup> (см.

Таблица III

Металл	$A \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$	$\varphi \text{ эв}$
Ni	30	4,61
	120	4,50
Pt	32	5,32
Zn	120	3,78

табл. III). Что касается случая Re, то, поскольку речь здесь идёт о первых измерениях, естественно, большой точности от них ожидать ещё невозможно.

В заключение этого раздела отметим последние измерения эмиссионных постоянных  $A$  и  $\varphi$  целого ряда легкоплав-

ких металлов (Ti, V, Cr, Mn, γFe, Co, Ni, Cu, Ag, Au и графита), выполненных при помощи интересного метода применения формулы Клаузиуса-Клапейрона к электронному газу, образованному внутри закрытой нагретой полости с небольшим отверстием<sup>6</sup>. Кстати, в этом случае значение эмиссионной постоянной  $A$  никогда не превышало приведённого выше теоретического значения. Сводка значений работ выхода для разных элементов приведена в<sup>7</sup>.

## 2. Металлы, покрытые моноатомными плёнками

Известно, что первые экономические термоэлектронные катоды представляли собой металлы, покрытые моноатомными плёнками активного вещества. Первым, наиболее известным и довольно широко применяемым катодом этого типа был торированный вольфрам Th-W, который одновременно был объектом теперь уже классических исследований металлов с моноатомными покрытиями<sup>8</sup>. Однако своё практическое значение в качестве катода электронных приборов торированный вольфрам утратил довольно быстро вследствие чрезвычайной неустойчивости активной моноатомной плёнки тория в условиях случайного перекала или ионной бомбардировки. Исследования же в прошлом системы Ba-W и Cs-W<sup>8</sup> хотя в принципе были ещё более эффективными в отношении их электронной

эмиссии, чем Th-W, однако вследствие невозможности создания практически приемлемых конструкций, удовлетворяющих жёстким условиям работы в электронных приборах, никогда на практике не были использованы.

Следует ли из всего сказанного, что все системы подобного типа являются совершенно безнадёжными для их практического использования? Для того чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим его несколько подробнее.

Возможность длительного получения стабильной эффективной эмиссии у подобных монопленочных катодов связана с благоприятным характером баланса активных атомов на поверхности катода<sup>9</sup>, а именно:

$$\frac{dN}{dt} = A - B, \quad (2)$$

где  $N$  — поверхностная концентрация активных атомов,  $A$  — скорость их поступления на поверхность и  $B$  — скорость их удаления с поверхности за счёт испарения, отравления, ионной бомбардировки (катодного распыления) и т. д. В практических условиях работы катодов величина  $B$  может достигать существенных значений. Например, в условиях электронной эмиссии с плотностью  $J_e = 1 \text{ а/см}^2$  (т. е. при  $v_a \approx 1 \text{ кв}$ ) и давлением инертной части остаточных газов в лампе  $\approx 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$  плотность бомбардирующего катод ионного тока достигает  $10^{-5} \text{ а/см}^2$ , т. е. поверхностная мономолекулярная плёнка будет распылена примерно в течение нескольких секунд, не говоря уже о действии других факторов. Поэтому в подобных условиях катод может работать лишь тогда, когда в процессе работы будет происходить его непрерывная и достаточно интенсивная (чтобы  $\frac{dN}{dt} \geq 0$ ) реактивация за счёт каких-то запасов активного материала. Этот метод создания практически эффективных катодов монопленочного типа в настоящее время действительно успешно реализуется, и мы его покажем на примерах следующих трёх катодов, свойства которых сведены параллельно в таблице IV.

Таблица IV

Система	$A \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$	$\varphi \text{ эв}$	$T_{\text{раб}} \text{ } ^\circ\text{K}$	$J_{T_p} \text{ а/см}^2$	$N(T_p) \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{сек}$
Th-W . . .	3,0	2,6	2000	3,0	—
Ba-W . . .	2,0	1,6	1320	3,0	$4 \cdot 10^{-4}$
Cs-W . . .	3,2	1,4	1540	50	$4 \cdot 10^{-2}$
			1400	79	—

1. В качестве первого примера рассмотрим старый случай катода из торированного вольфрама, описанного в многочисленной литературе<sup>8</sup> и применяемого до настоящего времени в мощных генераторных лампах<sup>10</sup>. Идея этого применения связана с дополнительным использованием давно известного приёма предварительного карбидирования катода, т. е. соответствующей обработки катода при высокой температуре в атмосфере паров углеводородов. В результате этого поверхность вольфрама покрывается корочкой карбида вольфрама, толщина которой зависит от условий его обработки. Эта корка карбида вольфрама обладает следующими особенностями<sup>11</sup>: а) восстановление окиси тория как начальной примеси ( $\sim 2\%$ ) к вольфраму происходит здесь непрерывно, практически при рабочей температуре, почти не требуя специальной операции активирования, б) вследствие рыхлой структуры этой корки диффузия сквозь неё активных атомов тория на поверхность происходит сравнительно легко и равномерно и т. д.

Однако наряду с этим корка карбида вольфрама обладает существенными недостатками, к числу которых относится, раньше всего, её чрезвычайная хрупкость и, затем, постепенное восстановление карбида вольфрама в процессе работы катода, ограничивающее срок его жизни. Из всего сказанного вытекает, следовательно, что в оптимальном случае следует создавать корку карбида вольфрама такой толщины, чтобы, во-первых, время её постепенного восстановления заметно превышало наперёд заданный срок службы катода и, во-вторых, чтобы её толщина была гораздо меньше радиуса катода, т. е. чтобы чисто вольфрамовая сердцевина могла сохранить катоду достаточную механическую прочность. Всё это возможно лишь при применении достаточно толстых вольфрамовых катодов, пригодных, естественно, для использования лишь в мощных электронных приборах (как это мы в настоящее время и наблюдаем), где их экономичность во много раз превышает экономичность чисто вольфрамовых катодов.

2. В качестве второго примера рассмотрим случай катода, состоящего, например, из вольфрама, покрытого моноатомной плёнкой бария. Электронные свойства подобной системы были исследованы очень давно<sup>8</sup>, однако попытки практического использования подобных катодов, сделанные впервые нашей промышленностью ещё в 1932 г. (катод к разряднику типа РБ), имели всё же ограниченный характер<sup>12</sup>, и то лишь в применении к газоразрядным, а не вакуумным приборам. Лишь в самое последнее время катоды этого типа, но в совершенно новом конструктивно-технологическом виде, известные под названием металлугубчатых или пористых Л-катодов, начинают получать довольно широкое распространение и применение в разных электронных приборах<sup>13</sup>. Поэтому мы остановимся на них подробнее. В своём современ-

ном виде эти катоды представляют собой вольфрамовую губку, внутри которой имеется полость, заполненная активным, применяемым в технике оксидных катодов веществом — смесью  $\text{BaCO}_3 + \text{SrCO}_3$  или просто  $\text{BaCO}_3$  (рис. 2). Путём выполнения операции активирования, несколько подобной активированию оксидного катода (см. ниже), эти соединения восстанавливаются, как можно думать, до металлического бария, который затем сквозь поры в губке с лёгкостью поступает на поверхность катода.

Таким образом, член  $A$  в формуле (2) оказывается здесь весьма большим, и это означает возможность форсирования режима катода, т. е. достаточно длительной работы катода в условиях подогрева до высокой температуры, когда он способен давать большую плотность термоэмиссии, даже при наличии интенсивного испарения и ионной бомбардировки. При этом, заранее вводя внутрь [катода соответствующее количество активного

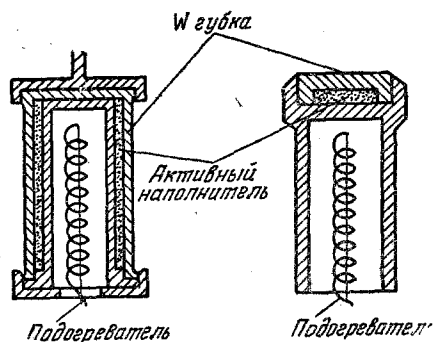


Рис. 2.

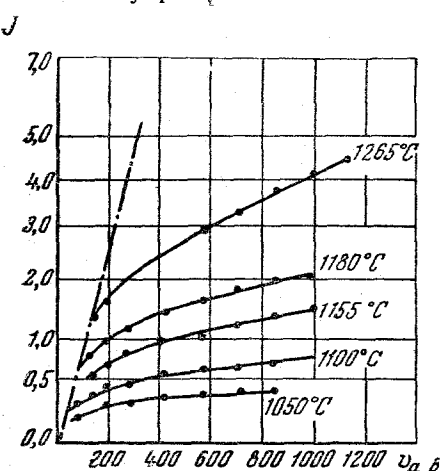


Рис. 3.

тока  $J_e$  можно составить из рассмотрения вольт-амперных характеристик (рис. 3) для катода с поверхностью  $7 \text{ мм}^2$ . Здесь, например, при  $1265^\circ\text{C}$  возможно легко достигнуть плотности  $J_e \approx 50 \text{ а/см}^2$ . На этом рисунке обращает на себя внимание

наполнителя, можно, в принципе, регулировать и обеспечить достаточно приемлемый срок его работы. Таким образом, катод этого типа приобретает много привлекательных особенностей как практический источник термоэлектронов с большой плотностью тока для разных электронных приборов, тем более, что, судя по литературным указаниям, он сравнительно мало боится действия отравления, ионной бомбардировки и высоких электрических полей.

Представление о получаемой с помощью катода этого типа плотности электронного

тока можно составить из рассмотрения вольт-амперных характеристик (рис. 3) для катода с поверхностью  $7 \text{ мм}^2$ . Здесь, например, при  $1265^\circ\text{C}$  возможно легко достигнуть плотности  $J_e \approx 50 \text{ а/см}^2$ . На этом рисунке обращает на себя внимание

своеобразный ход кривых, характеризующийся «веером», т. е. ранним отходом от закона трёх вторых. Это может быть связано с разными обстоятельствами, как, например: а) неоднородность поверхностной эмиссионной активности, т. е. плотности поверхностной активной плёнки, б) резко выраженный вследствие структурной неоднородности у поверхности аномальный эффект Шоттки, и т. п. Фактическое наличие влияния по крайней мере первого

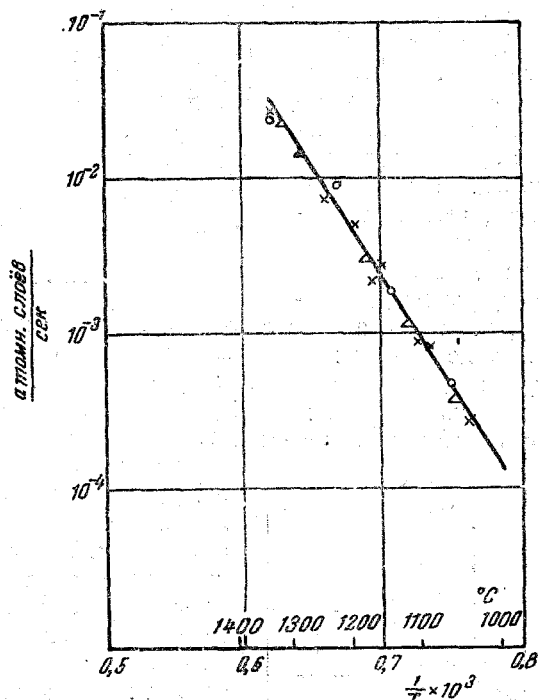


Рис. 4.

из этих факторов было продемонстрировано как путём наблюдения эмиссионной картины подобного катода при помощи электронного просектора, так и обнаружением его дополнительной активации при сбросе температуры катода от рабочей (1255° С) до пониженной (990° С).

Большое значение для характеристики металлогубчатых катодов имеет процесс испарения их активного наполнителя, ибо этим процессом, а также начальным запасом активного наполнителя и определяется, в первую очередь, практический срок службы этих катодов. Так, при  $T = 1270^\circ \text{C}$ , когда  $J \approx 50 \frac{\text{a}}{\text{см}^2}$  при начальном запасе  $\text{BaO}$ , равном 2 мг, срок службы катода с поверх-



ностью  $7 \text{ мм}^2$  равен примерно 200 часам. Для исследования процесса испарения здесь был использован предложенный уже давно Беккером (применительно к оксидным катодам) метод осаждения испаряющегося активного вещества на пробную вольфрамовую нить с контролем временного хода её термоэмиссии. Подобным путём и были получены результаты, представленные на рис. 4, дающие, кстати, необычное значение теплоты испарения активного вещества с *Л*-катода, равное  $2,61 \text{ эв}$ . Предварительное рассмотрение приводит к заключению, что речь здесь идёт, в основном, об испарении атомов бария, ввиду того, что: а) измерения работы выхода этого катода, хотя ещё весьма приближённые, дают значения, более близкие к величине  $1,6 \text{ эв}$ , характеризующей систему Ва-W, чем к величине  $1,0 \text{ эв}$ , характеризующей систему ВаО-W, и б) в процессе диффузии окиси бария сквозь накалившую вольфрамовую губку должна происходить химическая реакция восстановления этой окиси вольфрамом<sup>14</sup>, используемая в настоящее время для ускорения и облегчения активации оксидных катодов (см. ниже).

В заключение укажем на создание катодов подобного типа как с молибденовой губкой, так и с различными другими активными наполнителями; характеристики некоторых систем приведены в табл. V.

Таблица V

Система (губка-наполнитель)	Рабочая темпера- тура, °C	Плот- ность эмиссии $a/\text{см}^2$	$\varphi$ , эв	$A$ $a/\text{см}^2 \cdot \text{град}^2$
W-Th . . . . .	1500	3	2,8	100
W-Ba(Sr)CO <sub>3</sub> . . . . .	1000	3	$1,6 \div 2,0$	$1 \div 1,5$
W-BaCO <sub>3</sub> +Si . . . . .	900	4	—	—
W-BaBe . . . . .	900	5	1,5	2,3
Mo-BaBe . . . . .	850	5	—	—

Наконец, в настоящее время разработаны ещё системы, состоящие из спрессованной и отожжённой смеси порошка металла (W и Ni) и активного вещества (BaO, ThO<sub>2</sub> и т. п.), однако к их рассмотрению мы возвратимся несколько позже, после рассмотрения катодов оксидного типа.

3. В качестве третьего примера рассмотрим случай катода, состоящего из вольфрама, покрытого плёнкой цезия. Электронные и адсорбционные свойства подобной системы были очень подробно исследованы в далёком прошлом<sup>8</sup>, так как для целей подобных исследований она представляет ни с чем несравнимые удобства. Несмотря на то, что система подобного типа, т.е. металл с моноплёнкой цезия, имеет наибольшую эмиссионную активность, вопрос о её практическом использовании никогда даже и не возникал, так

как плёнка цезия на катоде является очень мало устойчивой. Однако в последнее время подобные системы обнаружили совершенно другой и новый аспект своего применения<sup>13</sup>. Стабилизация цезиевой моноплёнки при несколько повышенной температуре, необходимой для получения достаточно высокой плотности термоэмиссии, возможна, естественно, путём повышения упругости паров цезия в лампе; однако при этом упругость паров может достигать такой величины, что включение лампы в цепь создаст в ней дуговой разряд. Этот разряд должен отличаться той особенностью, что падение потенциала в нём будет весьма небольшим ввиду очень лёгкой ионизируемости атомов цезия. Таким образом, мы приходим здесь к цезиевым дуговым лампам, где роль атмосферы паров цезия при несколько повышенной упругости сводится к двум функциям: стабильному поддержанию адсорбированной плёнки на металлическом катоде при его повышенной температуре, т. е. получению высокоэффективной термоэмиссии, и затем созданию газоразрядной атмосферы с минимально возможным падением потенциала. В качестве иллюстрации всего сказанного можно привести из литературы<sup>15</sup> пример получения в непрерывном режиме термоэмиссии с плотностью около  $70 \text{ а/см}^2$  при падении потенциала на дуге 3,4 в и температуре баллона лампы порядка  $250^\circ \text{C}$ ; подобные лампы могут быть использованы как высоко экономичные выпрямители переменного тока.

Обращаясь к вопросу о природе явлений, связанных с термоэмиссией плёночных металлических катодов, интересно обратить внимание на две группы важных работ, выполненных в этой области за последнее время.

Первая группа этих работ касается уточнения довольно старого вопроса о влиянии адсорбированных атомов и молекул на работу выхода металлов. Дело заключалось в том, что до последнего времени было принято считать, что получаемая при постепенном наращивании электроположительной адсорбированной плёнки минимальная работа выхода электрона  $\varphi_{\text{мин}}$  и соответствующий ей максимальный сдвиг контактного потенциала  $\varphi_{\text{к, макс}}$  связаны с тем, что эта плёнка достигла оптимального, почти моноатомного покрытия (обычно оптимальная степень покрытия  $\theta_{\text{опт}} \approx 0,67$ ). Однако выполненные недавно тщательные опыты<sup>16</sup> показали, что в случае осаждения на металлическом (W, Mo, Ta, Zr) керне молекул окиси BaO и SrO дело обстоит совершенно иначе. Это видно, например, из рис. 5, где представлены работа выхода  $\varphi$  и постоянная Ричардсона  $A$  для поверхности вольфрама в зависимости от количества адсорбированных на ней мономолекулярных слоёв BaO. Мы видим здесь парадоксально большую начальную скорость спадания величины  $\varphi$ , достигающую  $40 \text{ эв/монослой}$ . Это означает, что основное спадание величины  $\varphi$  от  $4,5 \text{ эв}$  до  $1,5 \text{ эв}$  и величины  $A$  от  $100 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$  до  $0,04 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$  происхо-

дит при адсорбции BaO до величины  $\theta_{\text{опт}} \lesssim 0,1$ ; дальнейшее же нанесение BaO вплоть до  $\theta \approx 25$  уже существенного значения не имеет. Подобные же опыты для системы SrO-Mo привели к  $\theta_{\text{опт}} \approx 0,2$  и т. д. Свои результаты авторы связывают с наличием у молекул BaO и SrO большого перманентного дипольного

момента  $p = ed$ , дающего сильное изменение работы выхода  $\Delta\phi = 4\pi\sigma d$ . Отметим здесь же

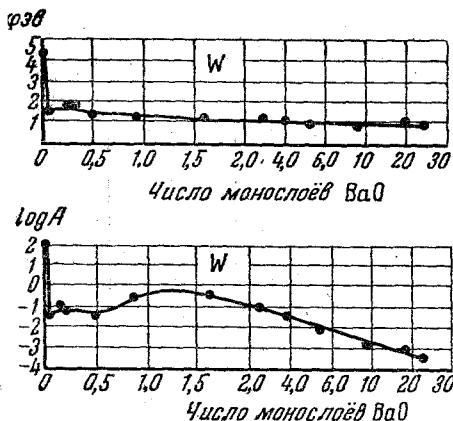


Рис. 5.

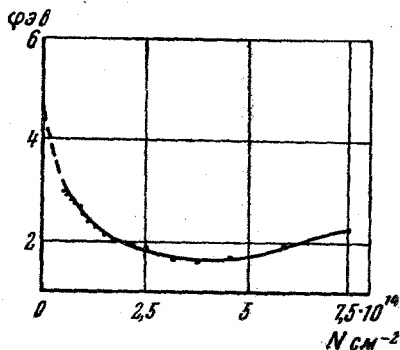


Рис. 6.

попытку уточнения этих данных путём применения масс-селектора для дозированного осаждения строго определённых частиц<sup>17</sup>.

К этой работе тесно примыкает другая работа<sup>18</sup>, где ставится вопрос об изучении влияния на работу выхода строго дозированных количеств атомов Ba и полярных молекул BaO, осаждаемых в виде клина на поверхности длиной  $\approx 200$  мм вольфрамовой ленты в наилучшие возможных вакуумных условиях. Измерения производились по методу контактного потенциала, т. е. без нагрева исследуемой поверхности и вызываемых этим нарушений, градуировка по количеству адсорбированных частиц — при помощи очень точного полярографического метода. Результаты первой части этих исследований представлены на рис. 6, из которого видно, что при адсорбции атомов Ba работа выхода  $\phi$  уменьшается до  $\phi_{\text{мин}} \approx 1,6$  эв, соответствующей поверхностной концентрации  $n(\text{Ba})$ , равной  $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (без учёта отражения при конденсации). Начальный дипольный момент адсорбированных на вольфраме атомов Ba равен  $7,6 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$ , т. е. соответствует начальной скорости примерно  $11$  эв/монослой. В работе определено также и изменение средней плотности поверхностного заряда с изменением плотности адсорбированных атомов бария. Подобные исследования распространены в настоящее время на целый ряд других интересных систем.

Наконец, этот же вопрос рассмотрен также в исследовании плёнок, испаряемых из источника окиси тория и адсорбированных

на поверхности молибдена<sup>19</sup>. Плёнки также осаждались в виде клина переменной толщины, а исследование их свойств производилось путём определения из термоэмиссии работы выхода  $\varphi$  и постоянной Ричардсона  $A$ ; количество адсорбированных атомов определялось в толстой части клина методом контактной фотографии по числу треков  $\alpha$ -частиц, получаемых за счёт естественной радиоактивности тория. Результаты определения зависимости величины  $\varphi$  от степени покрытия  $\theta$  приведены на рис. 7. Они интерпретируются авторами следующим образом. В тонкой части

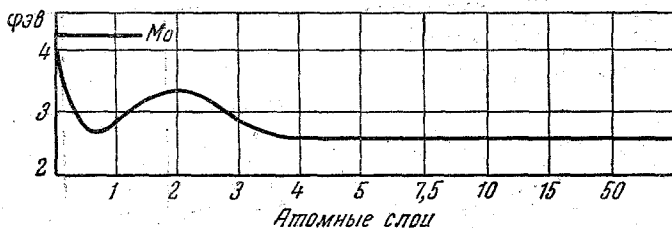


Рис. 7.

этого клина окись тория восстановлена нагревом до металлического тория, и получаемые здесь значения  $\varphi$  и  $A$  для  $\theta = 0,7$  практически совпадают с известными значениями для торированного молибдена при  $\theta = \theta_{\text{опт}} = 0,7$ , а значения для  $\theta = 2$  — с известными для металлического тория. В толстой части этого клина, при  $\theta > 4$ , восстановление окиси тория является лишь частичным, и мы здесь имеем дело с активированным оксидно-ториевым катодом (см. ниже), ибо полученные здесь значения  $\varphi$  и  $A$  совпадают с известными для этого катода. Таким образом, все эти три работы представляют, естественно, существенное значение для проблемы плёночных металлических катодов.

Вторая группа работ касается вопросов адсорбции и испарения щелочных атомов с поверхности металла, — вопросов хотя и старых, однако изучаемых в настоящее время гораздо более совершенными экспериментальными средствами. В первой из этих работ<sup>23</sup> исследовались адсорбция и последующее испарение калия и натрия из молекулярного пучка при их попадании на вольфрам. Молекулярный пучок включался на время  $\Delta t_1$  и выключался на  $\Delta t_2$  при помощи заслонки, вибрировавшей с частотой 100 гц. При помощи катодного осциллографа производилось непосредственное наблюдение спадания во времени  $i$ , в течение периода  $\Delta t_2$ , тока ионов этих металлов  $J_p$ , полученных на вольфраме за счёт известного явления поверхностной ионизации. В определённом температурном интервале зависимость  $J_p = f(t)$  имела чисто экспоненциальный характер, откуда можно было определить среднее время пребывания атома в адсорбированном состоя-

нии ( $\tau$ ). Определяя эту величину при разных температурах, можно при помощи простой экспоненциальной зависимости для калия и более сложной для натрия определить теплоту адсорбции их ионов  $Q_p$ ; здесь было получено следующее:  $Q_p(K) = 2,55$  эв и  $Q_p(Na) = 3,3$  эв. В другой работе<sup>21</sup>, где был использован практически тот же самый метод и тот же самый металл подложки (W), было получено следующее:  $Q_p(K) = 2,9$  эв и  $Q_p(Cs) = 3,6$  эв. Последний результат является несколько странным, ибо для Cs следовало ожидать меньшего значения величины  $Q_p$ , чем для K, хотя бы из известного качественного соотношения  $Q_p = \frac{e^2}{4R}$ , где  $R$  — радиус соответствующего иона.

В заключение отметим тот большой интерес, который представляет также и проблема систематического исследования и создания практически пригодных металлических катодов, покрытых электроотрицательными плёнками, повышающими работу выхода электрона  $\phi$ . К сожалению, в этом направлении можно отметить только одну выполненную в последнее время работу<sup>22</sup>, посвящённую вольфраму, покрытому плёнкой платины; в этом случае возможно повышение величины  $\phi$  от значения 4,53 эв до  $\approx 5,45$  эв. Применение этой системы для изучения поверхностной ионизации атомов натрия привело, к сожалению, к довольно сложным и пока ещё мало понятным результатам. К этой же проблеме относится также и очень важный вопрос о создании антиэмиссионных покрытий, устойчивых также и к изменению контактной разности потенциалов, т. е. таких подложек, которые при осаждении на них активной смеси  $Ba + BaO$ , например из оксидного катода, не давали бы резкого уменьшения величины  $\phi$  и соответствующего повышения эмиссионной активности; это очень важно для сеток радиоламп<sup>23</sup>. Опыт показывает, в частности, на пригодность для этой цели тонких золотых покрытий<sup>24</sup>, природа действия которых является ещё неясной.

## II. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТОДЫ

Уже издавна в процессе исследования и разработки эффективных термокатодов внимание исследователей было привлечено к катодам неметаллического типа. К этим катодам относится в первую очередь оксидный катод, открытый ещё 50 лет тому назад и сохранивший до настоящего времени самое важное значение. Кроме того, непрерывно возрастающие требования, которые выдвигаются в настоящее время перед термокатадами, привели также к интенсивным исследованиям целого ряда других разнообразных соединений, среди которых оказались и некоторые весьма перспективные. В связи с тем, что все эти катоды должны быть, естественно, самоактивирующегося типа, речь должна идти о химических соединениях электроположительных атомов I, II, III

и IV групп периодической системы Менделеева. Здесь необходим выбор устойчивого соединения, сочетающего в себе в разумной степени приемлемые значения, например, таких противоположных по характеру факторов, как эмиссионная способность и скорость испарения материала катода. Катоды этого типа представляют собой сложную, обычно полупроводниковую систему с целой гаммой интересных физических явлений, что будет наглядно иллюстрировано ниже примером одного из наиболее важных представителей катодов этого типа — оксидного.

### 1. Оксиды щёлочно-земельных металлов

Открытый ещё в 1904 г. термоэлектронный оксидно-барьерный или, проще, оксидный катод (о. к.) продолжает оставаться до настоящего времени основным и наиболее важным среди других катодов разнообразных современных электронных приборов, в особенности массового типа. С другой стороны, катод этого типа является физически очень сложной и интересной системой, для

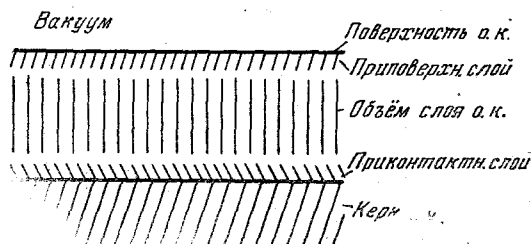


Рис. 8.

исследования и усовершенствования которой, в связи со всё новыми к нему требованиями, в последние годы был использован многочисленный арсенал новых методик (см. ниже). Плодотворность этих исследований последних лет связана в первую очередь с тем, что лишь теперь все исследователи стали опираться на представление об этом катоде как плёнке полупроводника на металлической подложке<sup>23</sup> и стали широко развивать полупроводниковые теории и методы исследования этих катодов. Результаты этих исследований уже неоднократно освещались в прошлом в разных обзорах и монографиях<sup>1</sup>.

Структуру оксидного катода можно представить схематически в следующем виде (рис. 8). На металлической (обычно никелевой) подложке лежит основной слой оксида толщиной  $\approx 50 \mu$ , состоящий обычно из смеси окислов бария и стронция с соответствующей примесью атомарного Ba и Sr. В контакте между подложкой и оксидом может находиться тонкий промежуточный приконтактный слой повышенного сопротивления; у внешней поверхности слоя оксида может

находиться также тонкий приповерхностный слой повышенного сопротивления; наконец, на внешней поверхности катода находится активная поверхностная плёнка. В своём рабочем режиме этот катод накалиён до температуры  $\approx 1100^\circ \text{K}$  и помещён в условия высокого вакуума; всё это существенно усложняет его исследование. Несмотря на это, в последние годы были достигнуты большие и всесторонние успехи в его исследовании, стимулируемые ещё большой практической важностью, в связи с чем не безинтересно привести перечисление тех всесторонних методик, которые были при этом использованы:

1. Импульсная методика измерения эмиссии оксидного катода в течение очень коротких промежутков времени. В этих условиях, как известно, и была впервые обнаружена его повышенная эмиссионная способность<sup>26</sup>.

2. Зондовая методика измерения распределения потенциала внутри слоя оксидного катода в процессе эмиссии, с отдельным определением его объёмного и приконтактного, на границе с подложкой, сопротивлений<sup>27</sup>, а также и радиотехнические методы измерения последнего<sup>28</sup>.

3. Применение электростатического анализатора для определения полного сопротивления всего слоя оксидного катода и выделения его приповерхностной части<sup>29</sup>.

4. Измерение термоэлектродвижущих сил<sup>30</sup> и эффекта Холла<sup>31</sup>.

5. Оптические методы исследования, а именно: спектральное поглощение и фотопроводимость<sup>32</sup>, внешний фотоэффект<sup>33</sup> и люминесценция<sup>34</sup>.

6. Рентгено- и электронографические исследования структуры как самого слоя оксидного катода, так и образованного на границе с подложкой приконтактного слоя<sup>35</sup>.

7. Методика выращивания как чистых, так и примесных монокристаллов окиси бария и их применение для исследования первичных свойств материала катода<sup>36</sup>.

8. Применение эмиссионного электронного микроскопа к исследованию стационарной эмиссии катода и сферического проектора к изучению его импульсной эмиссии<sup>37</sup>.

9. Спектрохимический<sup>38</sup> и масс-спектрометрический<sup>39</sup> методы исследования выделений из катода, а также применение масс-селектора к дозированному осаждению Ва на оксидный катод.

10. Термохимические расчёты и экспериментальные исследования возможных термохимических реакций в оксидном катоде<sup>40</sup>.

11. Применение методики меченых радиоактивных атомов<sup>41</sup> к исследованию диффузии внутри катода, скоростей испарения из него и т. п.

12. Исследования вторичной электронной эмиссии оксидных термокатодов<sup>42</sup>, имеющие, впрочем, самостоятельный интерес, и т. д.

Хотя все эти исследования находятся в настоящее время в полном разгаре, однако уже сейчас получено много важных и интересных результатов, к краткому рассмотрению которых мы и перейдём.

В современных, хотя и элементарных, представлениях о природе термоэмиссии из оксидного катода этот катод рассматривается как совершенно структурно однородный слой (толщина  $d$ ) электронного полупроводника — окиси бария с примесью донаторных атомов металлического бария; эмиссия из него имеет характер чистого испарения. В этом случае имеют место следующие критерии для безразмерного тока  $\lambda$  и глубины экранирования  $x_0$ :

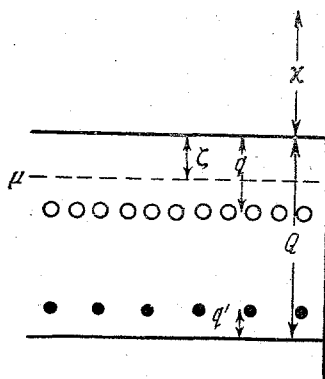


Рис. 9.

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{eJx_0}{\sigma kT} \ll 1, \\ x_0 &= \left( \frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n_e} \right)^{1/2} \ll d, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где  $J$  — плотность эмиссионного тока,  $\sigma$  — проводимость слоя катода,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная,  $n_e$  — концентрация свободных электронов в катодном слое соответственно общему выражению

$$n_e = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e^* kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{\zeta}{kT}\right) = B_e \exp\left(-\frac{\zeta}{kT}\right), \quad (4)$$

$\zeta$  — внутренняя работа выхода (рис. 9).

В этом случае плотность эмиссионного тока подчиняется общей формуле

$$J = \bar{D} e n_e \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_e^*}} \exp\left(-\frac{\chi}{kT}\right) = \bar{D} A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\zeta + \chi}{kT}\right), \quad (5)$$

где  $\chi$  — внешняя работа выхода,  $A_0 = \frac{4\pi m_e^* e k^2}{h^3} = 120 \frac{a}{\text{см}^2 \cdot \text{град}^2}$  — известная универсальная постоянная эмиссионной формулы,  $\varphi = (\zeta + \chi)$  — полная термоэлектронная работа выхода. Последняя (рис. 9) характеризуется энергетическим зазором между уровнем химического потенциала  $\mu$  и внешним пространством (вакуумом); разностью именно этих величин  $\varphi$  определяется также и контактная разность потенциалов. Забегая несколько вперёд, можно сказать, что типичными для активированного оксидного катода непрерывного действия в рабочих условиях ( $T \approx 1100^\circ \text{K}$ )



будут следующие значения:

$$J \approx 0,1 - 1,0 \text{ а/см}^2, \quad n_e \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3},$$

т. е. (при эффективной массе электрона  $m_e^* = m$ ) на основании (4)  $\zeta = 1,0 - 1,2 \text{ эв}$ .

Рассмотренному здесь простейшему случаю эмиссии из полупроводникового катода соответствует также и новая теория эффекта Шоттки<sup>43</sup>, усматривающая действие внешнего электрического поля  $E$  не только в уменьшении внешней работы выхода  $\chi$ , но также и внутренней  $\zeta$  вследствие частичного проникновения этого поля внутрь полупроводника. Отсюда

$$\Delta\varphi = \Delta\chi + \Delta\zeta = (zeE)^{1/2} + \frac{2kT}{e} \operatorname{arsh} \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{ex_0}{\varepsilon kT} (E \pm 4\pi\sigma) \right], \quad (6)$$

где  $\sigma$  — плотность поверхностных зарядов. В случае  $E = 0$  мы получим изменение величины  $\zeta$  вследствие наличия на поверхностных уровнях полупроводника зарядов с плотностью  $\sigma$ , т. е.

$$\Delta\zeta = \frac{2kT}{e} \operatorname{arsh} \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{e}{kT} \frac{4\pi\sigma x_0}{\varepsilon} \right] \approx \frac{4\pi\sigma x_0}{\varepsilon}. \quad (7)$$

Мы видим, что здесь образуется двойной слой макродиполей с очень большим по сравнению с атомарными микродиполями плечом  $\frac{x_0}{\varepsilon}$ ; для оксидного катода в рабочих условиях он равен  $\approx 10^{-6} \text{ см}$ . Эта теория требует сейчас своего дальнейшего развития на случай  $\sigma = f(E)$  и  $\sigma = f(T)$ , которые могут иметь место в реальных условиях.

Опыты, на которых мы остановимся ниже, показывают, однако, что в оксидном катоде, кроме примесей донаторного типа, могут быть и примеси акцепторного типа; последние проявляются в основном при неактивном состоянии катода. Соответственно этому (см. рис. 9) обозначим через  $N$  и  $q$  концентрацию и энергию возбуждения атомов донаторной примеси, через  $N'$  и  $q'$  — эти же величины для акцепторной примеси и через  $Q$  — ширину запретной зоны в веществе основного полупроводника. Пользуясь теперь уравнением нейтральности, можно определить отсюда величину  $\zeta$ , а именно<sup>44</sup>:

$$n_e = B_e \exp \left( -\frac{\zeta}{kT} \right) = B_p \exp \left( -\frac{Q - \zeta}{kT} \right) + \frac{N}{\left[ \exp \left( \frac{q - \zeta}{kT} \right) + 1 \right]} - \frac{N'}{\left[ \exp \left( \frac{q' + \zeta - Q}{kT} \right) + 1 \right]}. \quad (8)$$

Поэтому величина  $\zeta$  является сложной функцией:

$$\zeta = f(N, N', q, q', Q, T);$$

мы особо обращаем внимание на зависимость внутренней работы выхода  $\zeta$  от температуры. С этой точки зрения неосторожное использование общей формулы (5) для полупроводниковых, например оксидных, катодов с целью определения полной, а значит, и внутренней, работы выхода из температурной зависимости термоэмиссии может иногда привести к серьезным ошибкам. Этот факт является, к сожалению, малоизвестным, хотя в литературе<sup>44</sup> он иллюстрируется очень хорошим и убедительным примером. К этому ещё добавляются и те хорошо известные из области активных адплёночных металлических катодов осложнения<sup>45</sup>, которые вызваны существующей здесь поверхностной неоднородностью внешней работы выхода электрона  $\chi = f(x, y)$ . Кроме того, локальные значения последней величины являются, вероятно, также зависящими от температуры вследствие динамических условий в активной плёнке на поверхности. В заключение укажем, что применяемая иногда для оксидного катода эмиссионная формула<sup>46</sup>

$$J = \bar{D} B \sqrt{N T'^{3/4}} \exp \left( - \frac{\frac{1}{2} q + \chi}{kT} \right) \quad (9)$$

является частным случаем общей формулы (5), осуществлённым лишь при  $N' = 0$ ,  $kT \ll (Q - \zeta)$  и  $kT \ll (q - \zeta)$ , т. е. когда термоэмиссия осуществляется только за счёт донаторной примеси одного определённого типа, характеризующейся одним определённым значением величины  $q$ , в чём для реального случая у нас нет уверенности. Таким образом, заключая, мы можем сказать, что с точки зрения этих представлений (см. (5)) получение у катода типа оксидного высокой эмиссионной активности сводится к получению малых значений величин внутренней  $\zeta$  и внешней  $\chi$  работ выхода электрона. Последнее может быть осуществлено путём введения внутрь и на поверхность полупроводникового оксидного слоя соответствующего количества примеси атомов электроположительного металла; эта операция и называется активацией катода.

К сожалению, изложенное здесь представление об эмиссии оксидного катода является весьма примитивным прежде всего вследствие того, что структура этого катода является гораздо более сложной даже в случае, если он представляет собой двухкомпонентную систему  $\text{BaO} + \text{SrO}$ . В самом деле, хорошо известно, что вещества  $\text{BaO}$  и  $\text{Ba}$  являются гораздо более летучими, чем  $\text{SrO}$  и  $\text{Sr}$ ; вследствие этого соотношение концентраций  $\text{BaO}/\text{SrO}$  является разным на разных глубинах катода, изменяясь к тому же со временем. Типичный пример распределения относительной концентрации  $\text{SrO}$  на разных глубинах в разное время представлен на рис. 10<sup>47</sup>.

Отсюда видно, что, например, после 400-часовой работы при  $875^\circ\text{C}$  приповерхностный слой катода состоит практически целиком

только из SrO. Вместе с тем можно думать, что эмиссионная способность оксидного катода определяется в основном его барьерной компонентой, что, например, можно усмотреть из таблицы VI<sup>45</sup>, где представлена сравнительная эмиссия при 750° К различных компо-

Таблица VI

Эмиттер . . .	BaO + Ba	SrO + Sr	CaO + Ca	SrO + Ba	CaO + Ba
$J_e$ (ампер)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

нент оксидного катода порознь, т. е. оксидов разных щелочно-земельных металлов с обычными примесями разных металлов той же группы. Наконец, оксидный катод совсем не имеет однородной структуры, а, наоборот, представляет собой сильно пористую систему, состоящую из весьма мелких, порядка микронов, частично спекшихся кристалликов, что должно сказаться на его особенностях<sup>48</sup>.

Другая очень важная структурная особенность оксидного катода была открыта в результате применения разработанной и использованной нами

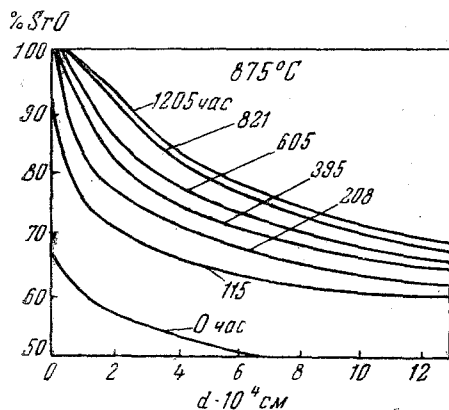


Рис. 10.

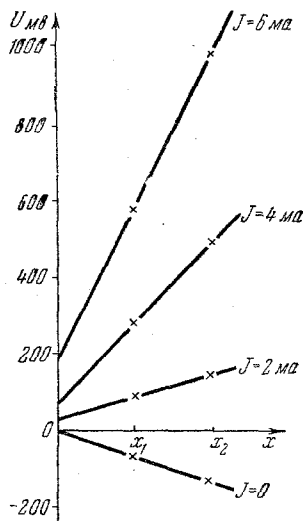


Рис. 11.

ещё в 1941 г. методики зондов<sup>27</sup>, получившей в послевоенные годы очень широкое распространение. Сущность этой методики, заимствованной из исследований полупроводников и диэлектриков, заключается во введении внутрь слоя реального оксидного катода двух-трёх зондов, представляющих собой расположенные на разных расстояниях  $x$  от центра катода тоненькие ( $\approx 5 \mu$ ) платиновые или никелевые ленточки. Пропуская сквозь катод эмиссионный ток разной силы, можно определить компенсационным методом потенциал каждого из зондов, т. е. распределение потенциала в слое

$v = f(x)$ . В качестве типичного примера на рис. 11 приведён график, заимствованный из нашей указанной работы 1941 г.<sup>27</sup>

Путём экстраполяции к  $x=0$  мы получаем значения  $v = v_k$  и  $R_k = \frac{v_k}{J}$ , обнаружившие наличие на границе между слоем катода и керном особого тонкого приконтактного запорного слоя со скачком потенциала  $v_k$  и сопротивлением  $R_k$ . С другой стороны, величина  $R = \frac{v_2 - v_1}{J}$  характеризует сопротивление объёмной части слоя катода толщиной  $(x_2 - x_1) = \Delta x$ . Значения  $v_{10}$  и  $v_{20}$  при  $J = 0$  характеризуют значения термоэдс в слое (см. ниже). Таким образом, в этой работе было впервые открыто существование у оксидного катода приконтактного за-

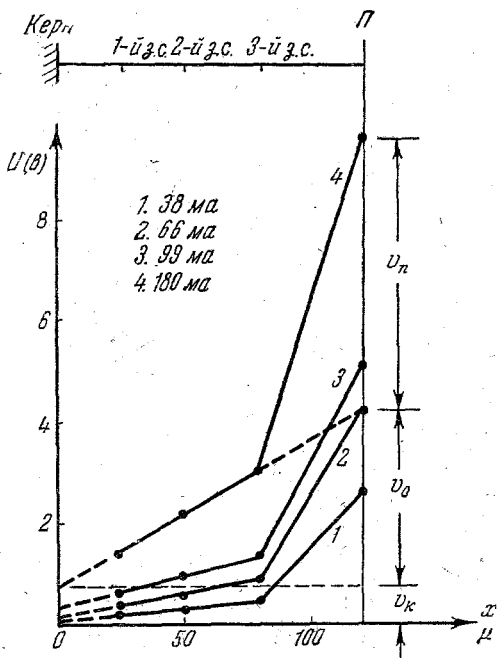


Рис. 12.

порного слоя и осуществлено раздельное измерение сопротивлений при разных температурах как этого слоя, так и объёма катода.

В дальнейших исследованиях был разработан метод измерения полного падения напряжения на слое катода<sup>29</sup>, позволивший в сочетании с предыдущим продолжить кривую распределения потенциала  $v = f(x)$  до внешней поверхности катода. Один из полученных нами примеров приведён на рис. 12, где неожиданно

обнаруживается появление ещё одного запорного слоя — приповерхностного — со скачком потенциала  $\varphi_n$ . Этот слой должен оказывать самое активное влияние на электронную эмиссию катода, как идущую непосредственно из лежащей под поверхностью (на глубине нескольких свободных пробегов) области.

Что касается природы запорных слоёв, то по этому поводу можно сказать следующее: приконтактный запорный слой имеет, как правило, химическую природу; он образуется в результате химической реакции восстановления окиси бария различными активирующими примесями к керну<sup>40</sup> (см. ниже). Например, в типичном случае керна из кремнистого никеля этот слой состоит из  $Ba_2SiO_4$ , толщина которого может достигать многих микронов<sup>35</sup>. Относительно же структуры приповерхностного запорного слоя мы в настоящее время можем лишь строить более или менее правдоподобные догадки. Вещество  $Ba_2SiO_4$  имеет в рабочих условиях катода удельное сопротивление  $\rho_{з.с} \sim 10^{-6}$  ом·см и внутреннюю работу выхода  $\zeta \sim 3$  эв, в то время как для объёма катода типичным является  $\rho \sim 10^{-2}$  ом·см. Полное же сопротивление всего слоя катода в хорошем состоянии в рабочих условиях ( $\sim 800^\circ C$ ) равно примерно нескольким ом/см<sup>2</sup>. Наконец, отметим, что сопротивления  $\rho_{з.с}$  и  $\rho$  являются омическими при малых силах эмиссионного тока и резко неомическими при больших, получаемых в импульсном режиме (см. ниже).

Хотя реальный оксидный катод (см. рис. 9) существенно отличается от изложенной выше идеальной схемы, однако одна из его основных особенностей — процесс активации — охарактеризована здесь совершенно правильно. В результате этого процесса в слое катода  $BaO$  выделяется примесь атомарного  $Ba$ , концентрация которого, определённая, например, по известному методу Берденниковой, достигает<sup>49</sup> порядка  $N \approx 10^{17} - 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и параллельно этому внутренняя работа выхода  $\zeta$  существенно уменьшается. Хотя в процессе работы катода происходит непрерывное испарение его компонент и в первую очередь летучих, бариевых, однако величина  $N$  должна поддерживаться постоянной, иначе катод свою эмиссионную активность понемногу утратит. Создание и последующее поддержание концентрации примеси атомарного бария в катоде на нужном уровне возможны за счёт процессов электролиза и химического восстановления основного полупроводника —  $BaO$ .

Пожалуй, одним из самых существенных достижений физики и техники оксидного катода последних лет является выяснение особенностей процесса химической активации катода и влияния на этот процесс материала металлической подложки. История этого вопроса начинается с 1935 года, когда были сделаны решающие опыты и было дано их правильное истолкование<sup>50</sup>.

Этими опытами была показана благоприятная роль примесей Al и Ti, а также неблагоприятная роль Mn. Затем, уже в 1946 г., при разработке оксидных катодов, пригодных для использования в импульсном режиме со съёмом больших плотностей эмиссионного тока, была показана<sup>51</sup> благоприятная роль электролитически чистого никелевого керна. В связи с очень большим практическим значением ускорения и облегчения активации катода путём введения в его kern небольших ( $< 1\%$ ) количеств примесей некоторых металлов (Al, Mg и т. п.), этому вопросу за последнее время было посвящено большое количество работ<sup>40, 52</sup>. В результате выяснилось, что дело заключается здесь в термохимическом восстановлении BaO путём реакции с этими примесями, т. е. в выделении металлического бария, который распределяется затем по всему объёму и по поверхности катода, понижая при этом как внутреннюю, так и внешнюю работу выхода согласно (5). Степень подобной активации может быть оценена путём вычисления константы равновесия  $k$  этой реакции из уравнения

$$\Delta\Phi = -RT \ln k$$

(где  $\Delta\Phi$  — изменение свободной энергии в стандартном состоянии) и последующего определения отсюда упругости паров  $p$  полученного здесь металлического бария. Всё сказанное может быть иллюстрировано таблицей VII<sup>40</sup>, где приводятся значения величины  $p$  при температуре активации  $1000^\circ\text{C}$ .

Таблица VII

Тип реакции	$p$ мм
$2 \text{ BaO} \rightleftharpoons 2\text{Ba} + \text{O}_2$ . . . . .	$2 \cdot 10^{-11}$
$\text{BaO} + \text{CH}_4$ (при $10^{-5}$ атм) $\rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CO} + 2\text{H}_2$ . . . . .	0,1
$\text{BaO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{NiO}$ . . . . .	$5 \cdot 10^{-13}$
$3\text{BaO} + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Ba} + \text{BaSiO}_3$ . . . . .	$1 \cdot 10^{-3}$
$\text{BaO} + \text{Mg}$ (жидк.) $\rightleftharpoons \text{Ba} + \text{MgO}$ . . . . .	40

С этой точки зрения совершенно понятным делается, например, принцип работы наших отечественных катодов с керном из бронзированного вольфрама<sup>53</sup>. В самом деле, использование Cu-Al-бронзы сводится: а) к облегчённой активации слоя оксида за счёт его термохимического восстановления алюминием и б) к образованию промежуточной прослойки с участием Cu, обладающей малой излучательной способностью, т. е. к понижению потребляемой катодом для накала мощности.

Следует, однако, иметь в виду, что в процессе термохимического восстановления прилегающего к керну слоя оксида здесь происходит выделение побочного продукта этой реакции: например,  $Ba_2SiO_4$  в случае активирующей примеси Si,  $Ba_3WO_6$  — в случае примеси W и т. п. Интересно отметить влияние небольшой ( $\sim 4\%$ ) примеси W к Ni-керну, оказывающей на эмиссию оксидного катода самое благоприятное влияние<sup>34</sup>, повидимому, в силу реакции  $6BaO + W \rightleftharpoons Ba_3WO_6 + 3Ba$ . При наличии в керне также и другой небольшой примеси, например Si, эта реакция пойдёт дальше по типу  $2Ba_3WO_6 + Si \rightleftharpoons 3Ba_2SiO_4 + W$  и т. д., в результате чего в приконтактном запорном слое будет обнаружено также и соединение  $Ba_2SiO_4$ .

Слой этого нового соединения, толщина которого может достигать нескольких микронов, обладает повышенным сопротивлением и другими особенностями типичных химических запорных слоёв. Весьма подробному исследованию был подвергнут ортосиликат бария  $Ba_2SiO_4$ <sup>35</sup>, о чём мы уже упоминали выше.

Измерение сопротивления этих запорных слоёв можно производить разными методами. Наряду с указанным выше (см. рис. 11) самым непосредственным и верным методом, требующим, однако, использования сложной зондовой методики, применимой только к лабораторным образцам, в последнее время разработано несколько вариантов радиоизмерительных методов<sup>28</sup>. Все они сводятся в конце концов к известной замене запорного слоя электрической ячейкой, состоящей из ёмкости  $C_3$  с параллельно включённым сопротивлением  $R_3$ , временная постоянная которой  $C_3R_3 \sim 1$  мксек. Ценность этих, правда, косвенных и приближённых, методов заключается в возможности их применения к исследованию катодов обычных электронных ламп. При этих исследованиях был установлен очень интересный факт, заключающийся в том, что рост сопротивления запорного слоя  $R_3$  в процессе очень длительной работы катода существенно зависит от того, отбирался ли при этом электронный ток или нет. Во втором случае рост величины  $R_3$  происходит гораздо сильнее, чем в первом; возможно, что какую-то роль играют здесь электролитические процессы в катоде. В настоящее время принято считать, что наличие этих запорных слоёв играет существенно отрицательную роль не только в очевидном случае импульсного катода, работающего в условиях большой токовой нагрузки, но также и в случае катодов непрерывного действия с небольшой ( $\leq 0,1$  а/см<sup>2</sup>) плотностью эмиссионного тока. Это представляется несколько непонятным, ибо в этом последнем случае имеет место критерий (3) ( $\lambda x_0 \ll d$ ), т. е. эмиссия должна определяться приповерхностным слоем катода протяжённостью в несколько длин свободного пробега электрона, для изучения свойств которого

может быть применена разработанная нами комбинация метода зондов и электростатического анализатора (см. выше, рис. 12). Совершенно естественно, что запорный слой должен отсутствовать, если в качестве керна применяется очень чистый электролитический Ni, что имеет особое значение в случае оксидного катода непрерывного действия с большой плотностью эмиссии  $J_e$ .

В настоящее время имеются указания на создание катода с  $J = 19 \text{ а/см}^2$  в непрерывном режиме<sup>55</sup>. Если бы этот катод имел запорный слой с сопротивлением  $\sim 3 \text{ ом/см}^2$ , то в его объеме выделялась бы джоулева мощность  $\approx 1 \text{ квт/см}^2$ , что в 200 раз превышает необходимую для его нормального накала.

Интересно отметить, что в случае этого катода мы получаем высокий энергетический к. п. д. термоэмиссии порядка 5%. Наконец, из энергетического баланса при работе вакуумного термокатада следует, что истинное предельное значение экономичности катода при учёте мощности  $J_e^2 R$ , затрачиваемой за счёт анодного источника, равно

$$H_{\text{макс}} = \frac{1}{(\varphi + v_0)},$$

где  $\varphi$  — полная работа выхода и  $v_0 = \frac{2kT}{e}$  — средняя энергия термоэлектрона<sup>36</sup>.

Большая и интересная группа работ была выполнена с оксидным катодом при исследовании его объёмных свойств разными электрическими и оптическими методами. Среди первых отметим исследование температурных зависимостей проводимости, отделённой от приконтактной и приповерхностной зондовым методом<sup>27</sup>, затем исследование термоэдс<sup>30</sup> и эффекта Холла<sup>31</sup>. Методом термоэдс было открыто, что слой катода имеет проводимость смешанного характера с преобладанием дырочной в неактивированном и электронной в активированном состояниях. Затем показано, как в процессе активации катода с керном из кремнистого никеля зона перемены знака проводимости с дырочной на электронную перемещается от керна к внешней поверхности, показывая тем самым, что источник возникновения металлического барьера расположен у керна, где происходит термохимическое восстановление BaO.

Имеется попытка рассмотрения особенностей термоэдс при учёте того, что слой оксидного катода имеет пористую структуру<sup>48</sup>. Последнее не только является само собой очевидным на основании технологических факторов, но на это наталкивают также и некоторые особенности температурной зависимости проводимости катода<sup>48</sup>.



годными для использования в будущем; однако об этом ещё рано говорить, так как приведённые здесь элементы III группы периодической системы Dy—Yt обследованы ещё весьма мало. Довольно широко исследована и часто используется на практике окись тория  $\text{ThO}_2$ , к краткому описанию которой мы сейчас и перейдём.

Катод оксидно-ториевого типа представляет собой слой  $\text{ThO}_2$ , нанесённый соответствующим образом на высокотемпературный керн из W, Ta или  $\text{Mo}^{66}$ . Активация этого катода сводится, как всегда в этих случаях, к выделению в объёме слоя атомов металла Th до обычных концентраций  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; она производится простым прокаливанием до  $\approx 2000^\circ \text{K}$ . Рабочая температура имеет сравнительно высокое значение  $1900\text{—}2000^\circ \text{K}$  и столь же высокой ( $\sim 40 \text{ вт/см}^2$ , т. е. по сравнению с оксидным катодом на порядок большей) является рассеиваемая им на излучение мощность, без учёта идущей непосредственно на эмиссию и равной  $J\left(\varphi + \frac{2kT}{e}\right)$ . Стационарная и импульсная эмиссии этого катода почти не отличаются друг от друга и имеют значение  $\approx 3\text{—}10 \text{ а/см}^2$  при  $2000^\circ \text{K}$ . Слой окиси тория является обычным полупроводником с весьма низким в активированном состоянии удельным сопротивлением  $\sim 1 \text{ ом}\cdot\text{см}$ , не образующим химических соединений запорного типа с материалом керна, что является его большим преимуществом. Таким образом, оксидно-ториевый катод является обычным полупроводниковым катодом, к которому безоговорочно применима описанная выше теория «толстого» слоя.

2. Бориды. Среди разных, пока ещё лабораторных образцов новых термокатодов большой интерес представляют соединения различных щёлочно-земельных или редкоземельных металлов с бором типа  $\text{MB}_6$ <sup>67</sup>. Были исследованы шесть разных боридов:  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{ThB}_6$  и борид миниметалла (геттерный сплав лантана с церием). Среди всех этих соединений особый интерес возбуждает борид лантана  $\text{LaB}_6$ . Он представляет собой твёрдое тело с высокой температурой плавления ( $2210^\circ \text{C}$ ), с металлической по абсолютной величине и температурному коэффициенту проводимостью, с термоэдс дырочного знака  $\epsilon_m \approx 8 \text{ мкв/градус}$ , концентрацией носителей тока  $n_p \approx 8,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и их подвижностью  $\mu \approx 13,5 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}\cdot\text{вольт}}$ . Вещество боридного катода в накаливаемом состоянии энергично взаимодействует с металлами W, Mo, Pt, Sb и Ta, в результате чего образуются неактивные боридные соединения этих металлов, а активный щёлочно-земельный или редкоземельный металл испаряется; этот факт создаёт пока большие трудности для исследования и использования этих катодов. В некоторой степени с этим затруднением можно бо-

## 2. Разные химические соединения металлов

1. Оксиды. После того как выяснилась столь благоприятная роль оксидов бария и стронция в создании эффективного термокатода, естественно было обратиться и к оксидам других металлических элементов. В настоящее время произведена проверка оксидов многих металлов I—IV групп<sup>2</sup>, давшая ряд ценных результатов. Например, если для оксидов металлов I группы значение работы выхода  $\varphi$ , в общем, близко к 1 эв, то для II группы эти значения находятся в области 1—2 эв, а для III—IV групп — в области 2—3 эв, т. е. прогрессивно растут. Однако в этом же направлении растёт и устойчивость оксида, т. е. его рабочая температура; поэтому оптимум может лежать где-то в средней области. Так, окись цезия, несмотря на очень малое значение  $\varphi \approx 0,75$  эв, совершенно неприменима вследствие своей огромной летучести; наоборот, окись тория хотя имеет  $\varphi = 2,6$  эв, однако, будучи сравнительно мало летучей, позволяет осуществить накал до 2000° К. Таким образом, решать вопрос будет в конечном счёте эмиссионная способность при практически наиболее допустимой, с точки зрения как испарения катода, так и активации окружающих электродов, скорости испарения, которая, кстати, для многих из этих веществ известна весьма неудовлетворительно.

Таблица VIII

Оксиды	$\varphi$ эв	$A$ $a/\text{см}^2 \cdot \text{град}^2$	$T_p$ °К	$J$ а/см <sup>2</sup>
Оксид Cs . . . . .	0,75	0,1	400	$10^{-7}$
» Ba . . . . .	1,5	0,1	1000	0,5
» Ba + Sr . . . . .	1,0 — 1,2	0,1 — 1,0	1000	3,5
» Dy . . . . .	2,28	1,6	1850	3,2
» Ga . . . . .	2,18	0,5	1850	1,6
» Sa . . . . .	2,38	2,0	1850	1,5
» Nd . . . . .	2,0	0,2	1850	2,6
» Pr . . . . .	1,9	0,1	1850	1,8
» Ce . . . . .	2,3	1,0	1800	1,2
» Yt . . . . .	2,4	1,0	1870	1,2
» Th . . . . .	2,6	5	1900	2,0

В таблице VIII представлены значения полной работы выхода  $\varphi = (\xi + \chi)$ , постоянной  $A$ , рабочей температуры  $T_p$  и ей соответствующей плотности термоэмиссии для некоторых оксидов. Из этой таблицы видно, что в нашем арсенале имеется уже довольно большой запас оксидов, которые, возможно, окажутся при-

Подставляя для  $n$  соответствующее выражение, а для  $\theta$  его значение из предыдущего, автор приходит к следующему:

$$J = J_e \exp \left( \frac{\chi}{kT} \frac{\beta J_a^2}{1 + \beta J_a^2} \right), \quad (14)$$

где  $J_e$  — обычная «тепловая» эмиссия катода. Для пояснения сказанного служит рис. 16, из которого видно, что в общем случае эмиссионная характеристика состоит из трёх частей:

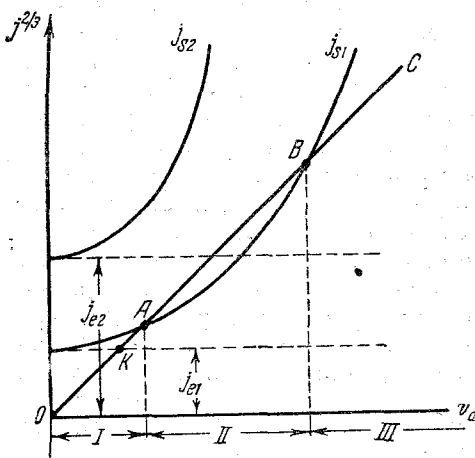


Рис. 16.

*I* — режима объёмного заряда, *II* — режима насыщения и *III* — режима так называемого «поверхностного поля». В случае, если эмиссионная способность  $J_e$  вырастет сверх определённого предела, может получиться второй случай из рис. 16, когда во всей области имеет место только режим поверхностного поля, т. е. ток ограничен законом трёх вторых. Этот новый режим характеризуется тем, что эффективная эмиссионная способность  $J$  зависит не только от свойств катода, но также и от фактически проходящего

анодного тока  $J_a = \gamma v_a^{3/2}$ , вызывающего появление активирующего эмиссию приповерхностного поля  $E_n = J_a \rho_n$ . Хотя автор и пытается использовать данные этой теории для качественного объяснения поведения оксидного катода в импульсном режиме, однако ввиду фактического несоблюдения всех приведённых выше критериев теории к этому следует относиться с большой осторожностью, хотя общий характер этой теории является весьма правдоподобным. Поэтому следует пожелать быстрее усовершенствования этой интересной теории и распространения её на случай, соответствующий условиям работы катода типа оксидного при съёме больших плотностей термоэмиссии.

В заключение этого раздела укажем, что целый ряд интересных результатов был получен по вопросу вторичной электронной эмиссии накаливаемых оксидных катодов<sup>42</sup>, имеющему важное значение в применении к режиму их работы в магнетронах; однако ввиду того, что этот вопрос лежит несколько в стороне от нашей основной темы и имеет самостоятельный интерес, мы на нём останавливаться не будем.

22,3 а/см<sup>2</sup>, при анодном напряжении, равном  $\varphi_a = 867$  в, вылетевшие электроны имели энергии, равные 858, 730, 675 в; таким образом, дефицит энергии, т. е. величины  $\varphi_k$ , достигает в этом случае 200 в, имея, главное, дискретный характер. Можно надеяться, что дальнейшее развитие и уточнение подобных опытов приведёт, вероятно, к интересным выводам о природе импульсной термоэмиссии оксидных катодов.

В условиях, когда оксидный катод даёт термоэмиссию большой плотности, например в импульсном режиме, в слое катода, как уже указывалось, могут возникнуть очень большие электрические поля; последние, будучи частично сосредоточенными в эмиттирующей электроны приповерхностной области катода, как, например, видно из рис. 12, могут оказать на эмиссию самое решающее влияние<sup>56</sup>. Например, если эта область имеет сопротивление порядка 1 ом/см<sup>2</sup>, то при омической экстраполяции к случаю  $J_e = 100$  а/см<sup>2</sup> и допущении, что толщина этого приповерхностного слоя  $d_n \approx 1 - 10$  м, мы получим очень большие приповерхностные поля  $E_n \approx 10^5 - 10^6$  в/см. Более того, в этом приповерхностном слое процессы могут существенно отличаться от условий внутри катода; в частности, здесь может оказаться нарушенным, при большой термоэмиссии, тепловое равновесие электронов. Например, при  $T = 1100^\circ \text{К}$  и концентрации свободных электронов  $n_e = 10^{15}$  см<sup>-3</sup> неупорядоченная плотность тока  $j = en\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \approx 800$  а/см<sup>2</sup>, в то время как мы способны вытянуть наружу термоэмиссию с  $J = 100$  а/см<sup>2</sup>. Всё это указывает на то, что в области больших плотностей эмиссии полупроводниковых катодов должны иметь место новые закономерности, включающие в себя влияние несомненно важного в этом случае электрического поля в приповерхностном слое катода<sup>56</sup>.

В связи со всем сказанным большой интерес привлекает к себе новая теория термоэмиссии полупроводниковых катодов в области больших плотностей термоэмиссии<sup>65</sup>, опирающаяся на изложенные выше соображения. Для полярного, например, полупроводника, каким является оксидный катод, в электрическом поле  $E$  происходит изменение концентрации  $n_e$  свободных электронов; последние при сравнительно малых  $E$  ( $\ll 10^3$  в/см) и  $T$  ( $\varepsilon \ll h\nu$ ) и в области применимости закона Ома сохраняют максвелловское распределение по скоростям, но с другой эффективной температурой  $\theta$ :

$$\theta = T(1 + \alpha E^2) = T(1 + \beta J_a^2), \quad (12)$$

где  $J_a$  — фактический анодный ток. Отсюда эмиссионный ток равен

$$J = \bar{D}n(T, E) \sqrt{\frac{k\theta}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\chi}{k\theta}\right). \quad (13)$$

нее время появились указания<sup>54, 61</sup> на то, что наилучшими не только для непрерывной, но и для импульсной эмиссии оксидного катода являются керны из  $Ni + 4\% W$ .

Если постепенно увеличивать длительность импульса снимаемого эмиссионного тока, то во всё большей степени начинает сказываться его постепенное спадание во времени, называемое обычно самоотравлением<sup>62</sup>; поэтому для устранения этого явления длительность импульса не следует делать больше, чем примерно 1 микросекунда. По поводу природы явления самоотравления оксидного катода было сделано в своё время большое число различных предположений, среди которых, в частности, несомненным является то, которое связывает его с тщательностью изготовления всей лампы в целом. Дело заключается в отравлении катода разными загрязнениями, как, например, газами, выделяющимися из электродов лампы и покрывающих их плёнок, газовыми ионами, образующимися в объёме при токопрохождении через исследуемую лампу, электролитическими компонентами тока сквозь слой катода и т. п. Вообще же устранение газовой эмиссии в лампе может оказаться важным и в случае оксидного катода непрерывного действия со сравнительно небольшой плотностью тока, если только при этом ставятся повышенные требования в отношении его срока службы<sup>63</sup>.

Можно думать, что в определённых пределах при не слишком высоких эмиссионных токах, пока явление термоэмиссии имеет описанный выше характер чистого испарения, между импульсной и стационарной эмиссией не должно быть принципиальной разницы, что и подтверждено экспериментально<sup>61</sup>. В случае, когда величина импульсной термоэмиссии достигает весьма больших размеров и внутри катода имеются условия, благоприятствующие образованию в нём прослойки с повышенным сопротивлением, особенно в приповерхностном слое (см. выше рис. 12), положение может измениться в корне. В этом случае внутри прослойки может установиться очень высокое электрическое поле ( $> 10^5$  в/см), которое может оказать на эмиссию самое активное влияние. Интересные указания в пользу последнего заключения можно, например, получить из экспериментальной попытки определения функции распределения вылетающих термоэлектронов по энергиям в случае импульсной эмиссии повышенной плотности<sup>64</sup>. Если в случае небольшой стационарной эмиссии мы получаем практически максвелловское распределение, то в этом случае, при применении электростатического анализатора типа осциллографической трубки, было выяснено, что спектр энергий имеет по какой-то неизвестной причине дискретный характер, с очень большим дефицитом, связанным с большим падением потенциала в слое катода  $v_k$ . Например, в одном случае оксидного катода, дававшего при  $925^\circ C$  импульсную эмиссию с плотностью

Раньше всего следует отметить особо важное значение в этом случае материала керна катода, что, например, видно из рис. 14<sup>51</sup>. В процессе длительных испытаний катод с керном из электролитически чистого никеля оказывается гораздо лучшим, чем керн из  $\text{Ni} + 0,2\% \text{Si}$ . Более подробное исследование роли материала керна показывает, как это видно из рис. 15<sup>53</sup>, что эта роль примеси Si (в данном случае 2%) сводится к появлению следующих двух вредных факторов: 1) вольт-амперные характеристики уже с самого своего начала начинают отступать от теоретических (трёх вторых), очевидно, вследствие появления заметного падения потенциала на приконтактном запорном слое и 2) получаемая здесь предельная эмиссионная способность оказывается весьма

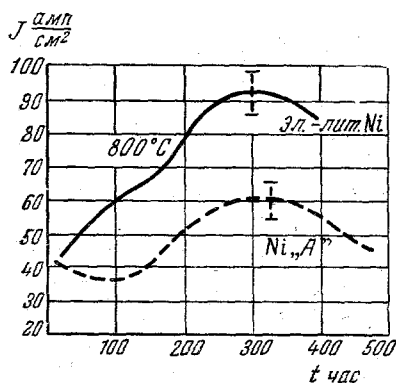


Рис. 14.

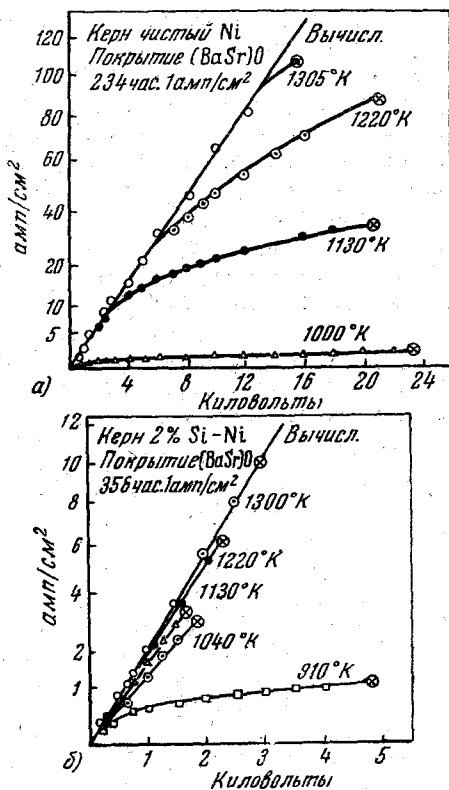


Рис. 15.

пониженной вследствие раннего появления искрения катода (отмечено на рис. 15 кружком с крестиком). Природа последнего явления, действующего на катод разрушающим образом, ещё не совсем ясна; его связывают с локальным дугообразованием, пробоем запорных слоёв в катоде вследствие образования здесь очень больших электрических полей и т. п.<sup>60</sup>. Подробное физическое исследование этого важного вопроса имело бы большое значение для проблемы полупроводниковых катодов с большой эмиссионной способностью. Наконец, в самое послед-

вытекающего из (6) выражения

$$\zeta = \frac{1}{2} q + kT \ln \sqrt{\frac{B_e}{N_a}}$$

будет теперь равна

$$\zeta = \left( \frac{1}{2} W + H \right) + kT \ln \sqrt{\frac{B_p}{N_a}}$$

и т. д. Таким образом, эта теория не только уточняет некоторые важные для нас выражения, применимые, очевидно, и к оксидному катоду, но также и даёт возможность предвычислить некоторые параметры. Например, для системы примесного монокристалла  $\text{BaO} + \text{Ba}$  на основании (10) и (11) мы получаем  $H = 0,37 \text{ эв}$  и  $W = 1,59 \text{ эв}$ , т. е.  $\zeta = 1,8 \text{ эв}$ ; из последнего создаётся впечатление, что величина внешней работы выхода  $\chi$  может иногда быть весьма небольшой.

В нашем предыдущем основном варианте теории термоэмиссии полупроводникового катода принимались условия (3), всецело применимые к обычному оксидному катоду непрерывного действия, так как здесь примерно  $\lambda \approx 0,01$  и  $x_0 \approx 10^{-5} \text{ см}$ . Однако в принципе возможны случаи настолько тонкоплёночных полупроводниковых термокатодов, например типа старинных «бариевых», оксидно-цезиевых и т. д., чтобы здесь удовлетворялось только первое неравенство  $\lambda \ll 1$ , но не удовлетворялось второе  $x_0 \ll d$ . В этом случае возможно получение необычных закономерностей термоэмиссии в связи с тем, что электрическое поле внутреннего контакта полупроводник — металлический kern будет простирается до внешней эмиттирующей поверхности катода<sup>59</sup>. Мы считаем необходимым отметить этот факт, однако ввиду того, что в настоящее время нет ещё конкретных используемых катодов этого типа, мы на нём подробнее останавливаться не будем.

В последние годы оксидный термокатод стал широко применяться в новом режиме кратковременных (порядка микросекунды) импульсов с длительной паузой между ними. При этом была обнаружена возможность получения очень больших плотностей термоэмиссии, доходивших в одном случае до  $140 \text{ а/см}^2$ <sup>51</sup>. В этом случае могут создаться некоторые особые условия, отличающиеся от условий стационарного режима, хотя и в последнем случае при керне из чистого Ni и очень тщательной откачке и обезгаживании исследуемой лампы и всех её электродов возможно получение очень больших плотностей до  $19 \text{ а/см}^2$ <sup>55</sup>. В связи с большими и важными применениями импульсной эмиссии оксидных катодов исследованиям её особенностей был посвящён ряд экспериментальных работ, основное содержание которых заключается кратко в следующем.

мер, особенности испарения из катода в технических радиолампах, где количество испарённого вещества может достигать нескольких процентов его общего количества, затем при испарении отдельных компонент трёхкарбонатного ( $\text{BaO} + \text{SrO} + \text{CaO}$ ) покрытия и т. п. Нужно отметить, что борьба с термоэмиссией сеток радиоламп, появляющейся в результате осаждения на сетке продуктов испарения из оксидного катода, является делом очень трудным<sup>23, 24</sup> и до сих пор ещё практически не разрешённым.

В заключение нашего рассмотрения оксидного катода непрерывного действия обратимся к некоторым особенностям теории термоэмиссии, выходящим за пределы тех элементарных представлений, о которых мы уже говорили выше.

Оксидный катод в активированном виде представляет собой смесь кристалликов  $\text{BaO}$  и  $\text{SrO}$ , которые являются полярными соединениями, с объёмной примесью атомов  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$ . Основа этого катода — кристалл  $\text{BaO} + \text{Ba}$  — оказывается уже не электронным, а поляронным полупроводником, который имеет свои специфические особенности, уже описанные в литературе<sup>37</sup>. В связи с этим некоторые особенности будет иметь и теория термоэмиссии подобных веществ, например в активированном состоянии, заключающаяся в следующем<sup>38</sup>. Эмиссионная формула имеет прежний вид (5), однако энергия диссоциации электрона из примесного центра  $q = (H + W)$ , где  $H$  — энергия тепловой диссоциации полярона с образованием зонного электрона,  $W$  — энергия диссоциации  $F'$ -центра (примесный двухвалентный атом бария) на  $F$ -центр и полярон. Обе эти величины  $H$  и  $W$ , а следовательно, и величина  $q$  могут быть предвычислены на основании следующих параметров:  $n$  — оптического показателя преломления,  $\epsilon$  — статической диэлектрической постоянной,  $\omega$  — предельной частоты оптических колебаний и  $\mu$  — эффективной массы зонного электрона. Последняя может быть определена путём сопоставления экспериментально определённого положения максимума полосы примесного поглощения с теоретическим; для кристалла  $\text{BaO}$  оказалось

$$\frac{\mu}{m} \approx 5,8.$$

Таким образом,

$$H = 0,054 \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{\mu}{m} c^2 + \frac{3}{2} \hbar \omega, \text{ где } c = \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (10)$$

$$W = \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{9\epsilon} \left( \frac{4}{n^2} + \frac{3}{\epsilon} \right) \frac{\mu}{m} - \frac{3}{2} \hbar \omega, \quad (11)$$

а внутренняя работа выхода, например, в хорошо активированном состоянии при низких температурах  $[kT \ll (q - \zeta)]$  вместо



го ряд интересных закономерностей. Для общей характеристики последнего явления мы приведём на рис. 13 спектральную характеристику квантового выхода в зависимости от энергии фотонов (в эв) для активированного катода из ВаО со следующими значениями термоэлектронных постоянных:  $\varphi = 1,44$  эв,  $A = 0,026$  а/см<sup>2</sup>·град<sup>2</sup>; здесь обнаруживается максимум в области 3,6—4,0 эв.

В другой работе получен второй резкий рост квантового выхода фотоэффекта ВаО при облучении светом с  $h\nu > 5$  эв, что

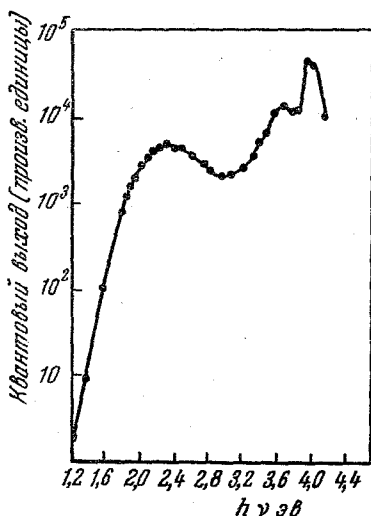


Рис. 13.

авторы относят к началу собственного внешнего фотоэффекта. Изучение вольт-амперных характеристик фотоэффекта этого катода в тормозящем электрическом поле сферического конденсатора подтвердило приведенное выше значение пороговой энергии собственного фотоэффекта ВаО-катода  $\Phi_{\text{ф}} \approx 5,0$  эв, а также указало на то, что термоэлектронная работа выхода здесь  $\varphi \approx 1,6$  эв.

Оксидный катод и окись бария обнаруживают также и заметную катодолуминесценцию<sup>34</sup> с полосатым спектром в области 250—860 мμ. Более того, характер этого спектра зависит от состояния активации катода, в процессе развития которой появляется новая полоса в области 410 мμ и сильно ослабевает другая полоса в области 460 мμ.

Все эти данные указывают на боль-

шую целесообразность дальнейшего развития оптических методов исследования физических явлений в оксидном катоде.

На основании этих исследований<sup>32, 33</sup> были сделаны попытки построения зонной схемы оксидного катода, один из вариантов которой был нами приведен на рис. 9.

Существенное значение в исследованиях оксидного катода имеют вопросы испарения из него его активных компонент, их осаждение на все близлежащие электроды и то влияние, которое они оказывают на контактный потенциал и термоэлектронную активность этих электродов. Важность этой проблемы связана со стабилизацией работы управляющих сеток современных радиоламп с оксидным катодом. В этих исследованиях за последнее время с успехом применяются методики Берденниковой<sup>49</sup>, масс-спектрометра<sup>39</sup> и особенно меченых радиоактивных атомов<sup>41</sup> Ва<sup>140</sup> и Sr<sup>89</sup>. При использовании последнего выяснены, напри-

Методом эффекта Холла был также выяснен целый ряд важных особенностей этого катода. Раньше всего здесь было подтверждено наличие у оксидного катода двух знаков проводимости — электронной и дырочной — и возможность её инверсии при изменении как температуры катода, так и давления вводимого в лампу кислорода. Затем были получены численные данные, касающиеся концентрации электронов и дырок в катоде и их подвижностей; к сожалению, эти данные имеют не совсем определённый характер. В общем, здесь можно приближённо считать, что при  $1100^\circ\text{K}$  концентрации свободных электронов в оксидном катоде  $n_e \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , а их подвижность  $\mu \approx 10^3 \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{вольт}$ .

Большое внимание привлекают в настоящее время разнообразные оптические исследования; объектом этих исследований являются как обычные оксидные катоды, так, особенно, чистые и примесные монокристаллы BaO, для которых уже разработана техника выращивания<sup>36</sup> и которые являются как бы моделью оксидного катода. Ценность этих исследований, особенно выполненных с монокристаллами BaO, заключается в возможности выяснить зонную схему этого кристалла в наиболее чистом, не завуалированном посторонними факторами виде и тем самым существенно приблизиться к пониманию физических явлений в оксидном катоде. В этих спектральных исследованиях были затронуты вопросы спектрального поглощения, внутреннего и внешнего фотоэффекта и катодолюминесценции<sup>32, 33, 34</sup>. Опыты показывают, что BaO имеет широкую полосу оптического поглощения<sup>32</sup>, начинающуюся при длине волны  $\lambda_0 \approx 330 \text{ м}\mu$  ( $h\nu \approx 3,8 \text{ эв}$ ) и быстро достигающую максимума в области  $\lambda_m \approx 200 \text{ м}\mu$  ( $h\nu \approx 6,2 \text{ эв}$ ). В этом максимуме значение показателя поглощения достигает  $k \approx 0,56$ , т. е. поглощение имеет почти металлический характер, указывая тем самым, что мы имеем здесь дело с собственным поглощением, связанным с междузонными переходами; ширина запретной зоны для BaO равна, следовательно,  $Q = 3,8 \text{ эв}$  (по другим данным  $4,8 \text{ эв}$ ). В случае монокристалла BaO, активированного примесью металлического Ba, появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом в области  $\lambda \approx 510 \text{ м}\mu$  ( $h\nu' = q = 2,4 \text{ эв}$ ), типичная по своему характеру для примесного  $F'$ -поглощения; из абсолютной величины коэффициента поглощения в этой области была сделана оценка концентрации этой примеси Ba, приведшая к значению

$$N_a \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3},$$

что совпадает с данными, полученными совершенно другими методами.

Оксид Ba обнаруживает наличие как внутреннего фотоэффекта<sup>32</sup>, порог которого совпадает с порогом оптического поглощения ( $330 \text{ м}\mu$ ), так и внешнего фотоэффекта<sup>33</sup>, обнаруживающе-

роться, карбидируя поверхности металлов, находящихся в контакте с боридным катодом, или используя для исследования этих катодов графитовые тигли. Эмиссионная постоянная боридов лантана и мишметалла, а также и их эмиссия при  $1900^\circ \text{K}$  представлены в таблице IX.

Таблица IX

Бориды	$\tau$ эв	$A$ а/см <sup>2</sup> ·град <sup>3</sup>	$J$ а/см <sup>2</sup>
LaB <sub>6</sub> . . . . .	2,66	29	10,5
Борид мишметалла . . . . .	2,64	14	5,0

При сравнении с другими катодами (см. рис. 1) обращает на себя внимание то обстоятельство, что LaB<sub>6</sub> уступает по своей эмиссионной активности лишь оксидному и металлугубчатому Л-катоде, но значительно превосходит не только чистые металлы, но также и плёночные с ториевым и оксидно-ториевым покрытием.

Можно думать, что в своём активированном состоянии, которое легко достигается кратковременным прокаливанием при  $1500\text{--}1600^\circ \text{C}$ , этот LaB<sub>6</sub>-катод имеет на своей поверхности активную монокристаллическую плёнку металлического лантана. Это подтверждается тем, что после длительной работы внутренняя поверхность колбы покрывается налётом, состоящим, как оказывается, практически из лантана. Достоинством LaB<sub>6</sub>-катада является очень лёгкое образование поверхностной активной плёнки, т. е. восстановление эмиссии катода после отравления или катодного распыления; порог последнего для ртутных ионов равен примерно 20 эв. При температуре, меньшей  $2200^\circ \text{K}$ , т. е. в рабочей области, скорость диффузии  $N_d$  атомов La на поверхность превосходит скорость его испарения  $N_v$ , т. е., согласно (2), создаются

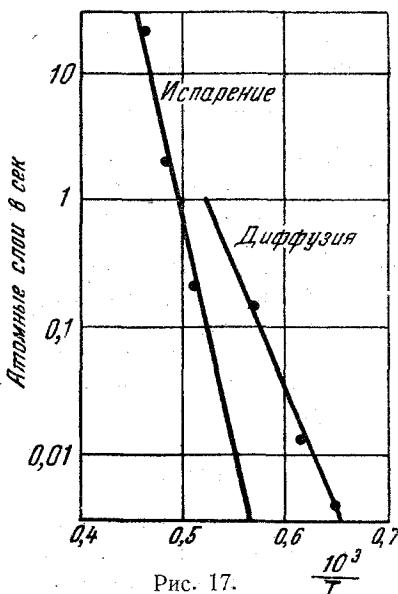


Рис. 17.

условия, благоприятствующие возможности существования поверхностной активной плёнки, а следовательно, и эффективной работы катода. Это видно из рис. 17, где представлены температурные зависимости обеих величин  $N_d$  и  $N_n$  в обычном полулогарифмическом масштабе; отсюда, кстати, теплоты диффузии и испарения для  $\text{LaB}_6$ -катада равны  $Q_d = 4,0 \text{ эв}$  и  $Q_n = 7,3 \text{ эв}$  соответственно. Таким образом, этот катод представляет несомненный интерес, однако его практическому применению должна ещё предшествовать большая работа, в первую очередь технологического характера.

3. Разные соединения. Были произведены чисто качественные испытания карбидов и нитридов нескольких металлов<sup>2</sup>.

Таблица X

Карбиды	$\varphi \text{ эв}$	$A \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$	$J_e \text{ а/см}^2$ при $1800^\circ \text{K}$
ZrC	2,18	0,31	0,9
ThC <sub>2</sub>	3,5	550 (!)	0,35

Из них перспективными представляются пока только ZrC и ThC<sub>2</sub>, которые характеризуются следующими данными (табл. X).

Соединение ThC<sub>2</sub> устойчиво работало при  $1900^\circ \text{K}$  в течение 900 час. с отбором  $1 \text{ а/см}^2$ . Вообще же говорить об этих катодах что-либо определённое пока ещё преждевременно.

Несколько больший интерес представляют результаты исследования свойств серного бария —  $\text{BaS}$ <sup>68</sup> в виде тонкого слоя на металлической подложке. Это соединение представляет собой электронный полупроводник, имеющий в активированном состоянии внутреннюю работу выхода  $\zeta \gtrsim 1,2 \text{ эв}$  и термоэдс  $\approx 1\text{--}2 \text{ мв/градус}$ . Эмиссионная способность лучших образцов достигает значения, соответствующего слою  $\text{BaO}$ , т. е.  $\approx 1\text{--}10 \text{ ма/см}^2$  при  $1000^\circ \text{K}$ , при полной работе выхода  $\varphi \approx 2,0 \text{ эв}$ . В эквипроцентной смеси  $\text{BaS} - \text{BaO}$  упругость паров  $\text{BaS}$  примерно на два порядка меньше, чем  $\text{BaO}$ .

### 3. Смешанные керамические системы

Наряду с описанными выше катодами неметаллического типа, представляющими собой сплошные слои соответствующего вещества, целый ряд испытаний был произведён также с системами, представляющими собой смеси порошков соответствующего активного вещества и металла, причём зёрна имели размеры порядка микронов. Обычно эта смесь прессуется, затем спекается в водородной среде, в результате чего получается катод, пригодный для практического использования. Предполагалось, что в этом случае роль металлической компоненты будет заключаться как в облегчении

восстановления, т. е. активации катода, так и в уменьшении его поперечного сопротивления, т. е. повышении стойкости против искрения, и т. п. К сожалению, мы не располагаем в настоящее время серьёзными исследованиями физической структуры этих систем. В основном изучались только эмиссионные свойства этих катодов, к описанию которых мы и перейдём.

1. Катоды на оксидно-бариевой основе (оксидный синтеркатод)<sup>69</sup>. В начальной стадии в катодах этого типа были использованы слои порошковой пасты, состоящей из 45% (по весу) двойного оксида и 55% никеля. Затем от этой системы перешли к нанесённой на керн матрице, синтерированной из порошка Ni, в которую была запрессована оксидная паста.

Такой катод оказался весьма приемлемым для работы в импульсных магнетронах вследствие сильного уменьшения вероятности искрения и, как следствие этого, увеличения срока службы катода. Недавно описан новый вариант этого катода, представляющий собой спрессованную и отожжённую таблетку, состоящую из смеси порошков 30% двойного карбоната и 70% никеля.

Эмиссионная способность катода этого типа представлена кривой на сводном рисунке 1. В течение короткого времени этот катод давал стационарную эмиссию с плотностью  $\approx 10$  а/см<sup>2</sup> при 950—1000°С, однако его главная особенность заключается в возможности длительной работы при высоком анодном напряжении, как, например, 5000 часов при  $J \sim 0,5$  а/см<sup>2</sup>,  $T = 850^\circ\text{C}$  и  $U_a = 500 - 1200$  в. Другая его важная особенность заключается в гораздо большей, чем у обычных оксидных катодов, стойкости против отравляющего и распыляющего действия газов.

Другой вариант этого катода, близкий по характеру к Л-катоде, представляет собой пористый вольфрамовый блок, заполненный на 5—10% (по весу) оксидом бария. При этом необходимо исходить из таких соединений бария, которые при реакции с W вели бы к выделению металлического бария, активирующего систему этого катода; это, например, не относится к BaCO<sub>3</sub>, ибо реакция идёт здесь следующим образом:  $3\text{BaCO}_3 + \text{W} \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6 + 3\text{CO}$ , в то время как при реакции с BaO мы получаем  $6\text{BaO} + \text{W} \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6 + 3\text{Ba}$ <sup>40</sup>.

Эмиссионные константы подобного катода равны  $\phi = 1,56$  эв и  $A = 0,6$  а/см<sup>2</sup>·град<sup>2</sup>. Испытание этих катодов показало возможность их работы в течение 650 часов при 1000°С с эмиссией  $> 8$  а/см<sup>2</sup>; вообще же из этих катодов удавалось получить эмиссию до 100 а/см<sup>2</sup>, причём разница между стационарным и импульсными значениями здесь не наблюдалась.

2. Катоды на оксидно-ториевой основе (керамический катод). Катод этого типа<sup>70</sup> представляет собой, в отличие от обычного оксидно-ториевого катода, сплошное тело из оксидно-то-

риевой керамики. Для уменьшения сопротивления подобный катод изготавливается из смеси основного порошка  $\text{ThO}_2$  с порошком металлов W, Mo, Re или нитридов ZrN и TiN; эта смесь пресуется и затем спекается в водороде. В результате этого получается вещество, допускающее изготовление катодов прямонакатного типа с низким удельным сопротивлением  $\approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{см}$  при  $1800^\circ \text{К}$ . Эти катоды легко активируются и их эмиссия довольно устойчива, однако они обладают пока весьма неудовлетворительными механическими свойствами.

Эмиссионные постоянные катода равны  $\varphi = 2,97 \text{ эв}$  и  $A = 89 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$ , т. е. их эмиссионная способность несколько ниже, чем у обычного оксидно-ториевого катода. Испытания катодов при  $1700^\circ \text{С}$  с эмиссией  $3,5 \text{ а/см}^2$  дали срок службы порядка 1000 часов; при температуре  $1920^\circ \text{С}$  (весьма форсированный режим) в импульсных условиях можно было получить до  $60 \text{ а/см}^2$ .

Проделанные опыты указывают на то, что повышенная активность этого катода связана с образованием на его поверхности активной плёнки металлического Th; последний образуется внутри путём диссоциации  $\text{ThO}_2$  с последующей диффузией наружу, подобно случаю обычного торированного катода. Для системы, состоявшей из  $67\% \text{ ThO}_2 + 33\% \text{ W}$ , эти процессы диффузии и испарения были исследованы; теплоты активации этих процессов оказались значительно ниже, чем в случае торированного вольфрама, а именно: теплота испарения  $Q_a \approx 2,0 \text{ эв}$ , а теплота диффузии изнутри наружу  $Q_g \approx 1,4 \text{ эв}$  (вместо значений  $\approx 7,8 \text{ эв}$  и  $4,1 \text{ эв}$  соответственно для Th—W); то, что  $Q_a > Q_g$ , является для катода благоприятным фактором, дающим возможность образования на его поверхности устойчивой активной плёнки металлического тория. Эти катоды смогут при своём усовершенствовании найти себе применение в условиях эксплуатации в жёстком режиме, где экономичность эмиссии, являющаяся здесь сравнительно невысокой, имеет второстепенное значение.

Резюмируя в заключение всё изложенное в настоящем обзоре, мы можем отметить очень большие успехи, достигнутые в последнее время в деле изучения физических свойств и разработки новых типов термоэлектронных катодов. Однако эти успехи всё же отстают от тех быстро растущих запросов практики, которые связаны с использованием этих катодов в разнообразнейших электронных приборах, являющихся основой развития большого числа отраслей новой техники. Поэтому необходимо форсировать дальнейшее развитие широкого фронта физических исследований и технологических разработок в этой важной области и всемерно крепить творческое содружество работников науки и промышленности.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. См., например, H. Friedenstien, S. Martin and G. Munday, Rep. on Progr. in Phys. **11**, 298 (1946—1947); С. Птицын, ЖТФ **17**, 965 (1947); O. Weinreich, Rev. gen. d'electr. **56**, 75 (1947); A. Eiseen stein, Сборник Advances in electronics **1**, 1 (1948); Г. Герман и С. Вагенер (с дополнениями Б. Царёва), Оксидный катод, Гостехиздат, 1949; С. Птицын, Физические явления в оксидном катод. Гостехиздат, 1949; К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1950; Сборник: Вопросы радиолокационной техники № 6, 81 (1951), ИЛ; Л. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, Гостехиздат, 1952; D. Wright, Proc. I. E. E. III **100**, 125 (1953); Сборники рефератов: Электронная и ионная эмиссия, вып. 1 (1953), вып. 3 (1954), ИЛ.
2. Сборник: Вопросы радиолокационной техники № 6, 81 (1951); D. Wright, Proc. I. E. E. III, **100**, 125 (1953).
3. R. Levi and G. Espersen, Phys. Rev. **78**, 231 (1950).
4. E. Wohlfarth, Proc. Phys. Soc. **60**, 360 (1948); H. Jvey, Phys. Rev. **74**, 983 (1948); E. Wohlfarth, Phys. Rev. **74**, 984 (1948).
5. L. Whitney, Phys. Rev. **50**, 1154 (1936); H. Wahlin, Phys. Rev. **61**, 509 (1942); A. Wahl, Phys. Rev. **82**, 574 (1951).
6. S. Jain and K. Krishnan, Proc. Roy. Soc. A **213**, 143 (1952); **215**, 431 (1952); **217**, 451 (1953).
7. H. Michaelson, Journ. appl. phys. **21**, 536 (1950).
8. См., например, Ж. Де Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, Гостехиздат (1936); А. Рейман, Термоионная эмиссия, Гостехиздат, 1940; К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1950; Л. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, Гостехиздат, 1952.
9. Н. Моргулис, Распыление металлической поверхности при ударах положительных ионов, АН УССР (1936).
10. H. Dailey, Electronics **21**, № 1, 107 (1948); Z. Atlee, Electr. Eng. **68**, 863 (1949); R. Ayer, Proc. I. R. E. **40**, 591 (1952).
11. M. Andrews, Phys. Rev. **33**, 454 (1929); L. Koller, The physics of electron tubes, 1934, стр. 31; E. Brüche und H. Mahl, Zeits. f. techn. Phys. **17**, 81 (1936); C. Horsting, Journ. Appl. Phys. **18**, 95 (1947).
12. Ю. Болдырь, Техника завода «Светлана» № 9 (1932); Сборник: Газоразрядные приборы, Главэспром, 1939, стр. 106; А. Воробьев, Физ. зап. АН УССР **9**, 235 (1941); A. Hull, Phys. Rev. **56**, 86 (1939); J. Martin, Phys. Rev. **86**, 584 (1952).
13. H. Lemmens, M. Jansen and R. Loosjes, Philips Techn. Rev. **11**, 341 (1950); J. Babakian, Phys. Rev. **82**, 573 (1951); F. du Pre and E. Rittner, Phys. Rev. **82**, 573 (1951); H. Katz and K. Rau, Die Frequenz **5**, 192 (1951); H. Gudete, Funk u. Ton. **5**, 103 (1951); D. Shaefer and G. White, Journ. Appl. Phys. **23**, 669 (1952); E. Rittner and R. Ahlert, Phys. Rev. **85**, 390 (1952); G. Espersen, Proc. I. R. E. **40**, 284 (1952); H. Katz, Journ. Appl. Phys. **24**, 597 (1953).
14. R. Hughes, P. Coppola and H. Evans, Journ. Appl. Phys. **23**, 635 (1952).
15. М. Гуртовой и Г. Коваленко, Физ. зап. АН УССР **9**, 240 (1941); Н. Моргулис и П. Марчук, ЖТФ **19**, 135 (1949); A. Hull, E. Burger and R. Turrentine, Phys. Rev. **73**, 1228 (1948); Gen. El. Rev. **54**, № 8, 16 (1951); R. Steinberg, Journ. Appl. Phys. **21**, 1028 (1950); A. Günterschulze, E. T. Z. **72**, 575 (1951); M. Coque-rel, Le vide № 46—47, 1384 (1953).
16. G. Moore and H. Allison, Phys. Rev. **77**, 246 (1950).

17. L. Aldrich and C. Smith, Phys. Rev. 77, 744 (1950).
18. В. Гаврилюк, Труды ИФ АН УССР, вып. 5, стр. 87 (1953).
19. А. Шульман и А. Румянцев, ДАН СССР 93, 455 (1953).
20. С. Стародубцев, ЖЭТФ 19, 215 (1949).
21. F. Knauer, Zeits. f. Phys. 125, 278 (1949).
22. М. Круглова и И. Сокольская, ЖТФ 19, 1292 (1949); Ким Хен Бон и И. Сокольская, Вестник ЛГУ № 12, 67 (1952).
23. Б. Горелик, ЖТФ 15, 549 (1945); H. Sorg and G. Becker, Electronics 18, № 7, 104 (1945); Б. Царёв, Сборник статей по вакуумной технике, Госэнергоиздат, 1948, стр. 36; Контактная разность потенциалов, Гостехиздат, 1949, стр. 141; T. Arizumi and S. Narita, Journ. Phys. Soc. Japan 4, 300 (1949); K. Noga and G. Okoba, там же, 4, 360 (1949); T. Arizumi and S. Kotani, там же, 5, 70 (1950); W. Bartley and J. White, Electr. Eng. 71, 496 (1952); H. Коррен, Nachr. Techn. 2, 246 (1952).
24. М. Бернадинер и А. Нагорский, Отчёт ИФ АН УССР, 1941; J. Rothstein, Phys. Rev. 69, 693 (1946); C. Fay, Bell. Syst. Tech. Journ. 26, 818 (1947); B. Baker, Brit. Journ. Appl. Phys. 4, 311 (1953).
25. Н. Моргулис, Изв. АН СССР, сер. физ. 5, 536 (1941); Л. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, Гостехиздат, 1952.
26. V. Thompson, Phys. Rev. 36, 1415 (1930); Н. Моргулис и И. Нахутин, ЖЭТФ 6, 1105 (1936); P. Drewell, Zeits. f. techn. Phys. 17, 252 (1936); А. Андрианов, Изв. АН СССР, сер. физ. 8, 290 (1944).
27. П. Зельцман, Дипломная работа, КГУ, 1941; Труды физ. ф-та КГУ № 6, 79 (1952); A. Fineman and A. Eisenstein, Journ. Appl. Phys. 17, 663 (1946); D. Wright, Proc. Roy. Soc. A 190, 394 (1947); Н. Моргулис и В. Яговдин, ДАН СССР 59, 247 (1948); В. Яговдин, Труды физ. ф-та КГУ № 6, 99 (1952); W. Danforth and D. Goldwater, Journ. Appl. Phys. 20, 163 (1949); Н. Моргулис и Я. Зингерман, ДАН СССР 81, 783 (1951).
28. J. Waymouth, Journ. Appl. Phys. 22, 80 (1951); A. Eisenstein, Journ. Appl. Phys. 22, 138 (1951); C. Eaglesfield and P. Douglas, Brit. Journ. Appl. Phys. 2, 318 (1951); G. Metson, S. Wagener, M. Holmes and M. Child, Proc. I. E. E. III 99, 69 (1952).
29. Н. Моргулис, Сборник, посвящённый 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, АН СССР, 1950, стр. 146; Н. Моргулис и Я. Зингерман, ДАН СССР 81, 783 (1951); Я. Зингерман, Труды ИФ АН УССР, вып. 2, 57 (1952); A. Eisenstein, Journ. Appl. Phys. 20, 776 (1949); I. Sparks and H. Philipp, Journ. Appl. Phys. 24, 453 (1953).
30. J. Becker and W. Sears, Phys. Rev. 38, 2193 (1931); J. Blewett, Journ. Appl. Phys. 10, 678 (1939); П. Зельцман, Дипломная работа, КГУ, 1941; Труды физ. ф-та КГУ № 6, 79 (1952); Н. Моргулис и В. Яговдин, ДАН СССР 59, 247 (1948); П. Зельцман, Н. Моргулис и В. Яговдин, ЖТФ 21, 1035 (1951); K. Noga, Journ. Phys. Soc. Japan 6, 124 (1951); E. Hensley, Journ. Appl. Phys. 23, 1122 (1952); J. Young, Journ. Appl. Phys. 23, 1129 (1952).
31. D. Wrigh, Nature 164, 714 (1949); Brit. Journ. Appl. Phys. 1, 150 (1950); Phys. Rev. 78, 355 (1950); 82, 574 (1951); G. Jshikawa, T. Sato, K. Okumura and T. Sasaki, Phys. Rev. 84, 371 (1951); E. Pell, Phys. Rev. 87, 457 (1952).
32. W. Tyler, Phys. Rev. 76, 179, 1887 (1949); E. Taft and J. Dickey, Phys. Rev. 78, 625 (1950); R. Sproull, Phys. Rev. 78, 630 (1950); 81, 313 (1951); W. Tyler and R. Sproull, Phys. Rev. 83, 548 (1951); Сборник Semiconducting materials, 1951, стр. 122; A. Kane, Journ. Appl. Phys. 22, 1214 (1951); H. de Vore, Phys. Rev. 85, 390 (1952); W. Dash, Phys. Rev. 92, 68 (1953).



33. E. Nishibori, H. Kawamura and K. Hirano, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **23**, 37 (1941); J. Dibiessé et R. Chompiex, *C. R.* **226**, 239 (1948); J. Dickey and E. Taft, *Phys. Rev.* **80**, 308 (1950); B. MacNary, *Phys. Rev.* **81**, 631 (1951); **82**, 576 (1951); H. de Vore and J. Dewdney, *Phys. Rev.* **83**, 805 (1951); L. Apker, E. Taft and J. Dickey, *Phys. Rev.* **84**, 508 (1951); T. Hibi and K. Ishikawa, *Phys. Rev.* **83**, 659 (1951); **84**, 1252 (1951); **87**, 673 (1952); С. Птицын и Н. Пантелеев, Сборник: Труды совещания по катодной электронике, АН УССР (1952), стр. 25; P. Carroll and E. Coomes, *Phys. Rev.* **85**, 389 (1952); K. Noga and S. Kawamura, *Journ. Phys. Soc. Japan* **7**, 287 (1952).
34. Г. Герман и С. Вагенер, Оксидные катоды, 1949, стр. 410; P. Aitchison, *Nature* **164**, 1088 (1949); V. Stout, *Phys. Rev.* **77**, 744 (1950); **85**, 390 (1952); **89**, 310 (1953); A. Rouse and J. Drahman, *Phys. Rev.* **85**, 739 (1952).
35. H. Huber and S. Wagener, *Zeits. f. techn. Phys.* **23**, 1 (1942); A. Eisenstein, *Journ. Appl. Phys.* **17**, 654 (1946); **20**, 776 (1949); H. Rooksby, *Nature* **159**, 609 (1947); E. Iamaka, *Journ. Appl. Phys.* **22**, 1087 (1951); **23**, 498, 937 (1952); P. Russel, *Phys. Rev.* **85**, 705 (1952).
36. R. Sproull, W. Dash, W. Tyler and A. Moore, *Rev. Sc. Instr.* **22**, 410 (1951); A. Kane, *Journ. Appl. Phys.* **22**, 1214 (1951).
37. W. Mecklenburg, *Zeits. f. Phys.* **120**, 21 (1942); Н. Моргулис и И. Дерюгин, Изв. АН СССР, сер. физ. **15**, 444 (1951); Г. Спивак и Е. Дубинина, Вестн. МГУ № 2, стр. 27 (1953); ДАН СССР **88**, 673 (1953).
38. T. Organ and S. Parsons, *J. O. S. A* **38**, 191 (1948); L. Wayment, *J. Appl. Phys.* **22**, 80 (1951); E. Krautz, *Zeits. f. Naturforsch.* **6a**, 16 (1951).
39. H. Schaefer and W. Walcher, *Zeits. f. Phys.* **121**, 679 (1943); R. Sloane and C. Watt, *Proc. Phys. Soc.* **61**, 217 (1948); R. Plumplee and L. Smith, *Journ. Appl. Phys.* **21**, 811 (1950); L. Aldrich and C. Smith, *Phys. Rev.* **77**, 744 (1950); P. Stier, *Phys. Rev.* **83**, 877 (1951); L. Aldrich, *Phys. Rev.* **81**, 320 (1951); *Journ. Appl. Phys.* **22**, 1168 (1951); L. Nedgaard, *RCA Rev.* **13**, 464 (1952); W. Grattidge and H. John, *Journ. Appl. Phys.* **23**, 1145 (1952); A. Shepherd, *Brit. Journ. Appl. Phys.* **4**, 70 (1953).
40. A. White, *Journ. Appl. Phys.* **20**, 856 (1949); G. Moore, H. Allison and J. Morrison, *Journ. Chem. Phys.* **18**, 1579 (1950); R. Hughes, P. Coppola and H. Evans, *Journ. Appl. Phys.* **23**, 635 (1952); E. Rittner, *Philips. Res. Rep.* **8**, 184 (1953).
41. J. Beydon, L. Beaudoin, I. Challansonnet et J. Debiesse, *C. R.* **229**, 353 (1949); G. Moore and H. Allison, *Phys. Rev.* **77**, 246 (1950); **78**, 354 (1950); J. Debiesse, *L'onde électrique* **30**, 351 (1950); J. Debiesse, I. Challansonnet et G. Neyret, *C. R.* **232**, 602, 2015 (1951); W. Leverton and W. Shepherd, *Journ. Appl. Phys.* **23**, 787 (1952); R. Redington, *Phys. Rev.* **87**, 1066 (1952); R. Bever, *Journ. Appl. Phys.* **24**, 1008 (1953); J. Afleck and L. Holroyd, *Phys. Rev.* **89**, 893 (1953).
42. Н. Моргулис и А. Нагорский, ЖЭТФ **8**, 1159 (1938); M. Pomerantz, *Phys. Rev.* **70**, 33 (1946); *Journ. Frankl. Inst.* **241**, 415 (1946); **242**, 41 (1946); *Proc. I. R. E.* **34**, 903 (1946); T. Jones, *Nature* **161**, 846 (1948); J. Johnson, *Phys. Rev.* **69**, 903 (1948); **73**, 1058 (1948); **82**, 576 (1951); **83**, 49 (1951); F. Todd and L. Rueger, *Phys. Rev.* **76**, 189 (1949); G. Hess and H. Jacobs, *Phys. Rev.* **75**, 1312 (1949); S. Yoshida, J. Takeda and H. Arata, *Journ. Phys. Soc. Japan* **7**, 430 (1952); S. Yoshida and J. Takeda, *Journ. Phys. Soc. Japan* **7**, 639 (1952);

- J. Woodes and D. Wright, Brit. Journ. Appl. Phys. **3**, 323 (1952) **4**, 56 (1953). Proc. Phys. Soc. B **66**, 1073 (1953).
43. Н. Моргулис, ЖЭТФ **16**, 959 (1946); T. Arizumi and S. Narita, Journ. Phys. Soc. Japan **6**, 118 (1951); D. Wright and J. Woods, Proc. Phys. Soc. B **65**, 134 (1952).
  44. Н. Моргулис, ЖТФ **10**, 1721 (1940); F. du Pré, R. Hutner and E. Rittner, Phys. Rev. **78**, 567 (1950).
  45. Г. Герман и С. Вагнер, см. <sup>1</sup>, стр. 79 и 386.
  46. Т. Козляковская, Доклад на III конференции по полупроводникам (1934); Г. Тягунов, Светотехника № 4 (1934).
  47. A. Eisenstein, Journ. Appl. Phys. **17**, 654 (1946).
  48. R. Loosjes and H. Vink, Philips. Res. Rep. **4**, 449 (1949); E. Hensley, Journ. Appl. Phys. **23**, 1122 (1952); J. Young, Journ. Appl. Phys. **23**, 1129 (1952).
  49. Т. Берденникова, Sov. Phys. **2**, 77 (1932); R. Jenkins and R. Newton, Journ. Sc. Inst. **26**, 172 (1949).
  50. M. Benjamin, Phil. Mag. **20**, 1 (1935).
  51. E. Coomes, Journ. Appl. Phys. **17**, 647 (1946).
  52. H. Jacobs, G. Hees and W. Croosley, Phys. Rev. **78**, 356 (1950); A. Bounds and T. Briggs, Proc. I. R. E. **39**, 788 (1951); T. Briggs and C. Richards, ASTM Bulletin № 171, 66 (1951); R. Forman and R. Rouse, Journ. Res. of Nat. Burst. **46**, 30 (1951); H. Poehler, Proc. I. R. E. **40**, 190 (1952); J. Lander, H. Kern and A. Beach, Journ. Appl. Phys. **23**, 1305 (1952); J. Levy, Proc. I. R. E. **41**, 365 (1953).
  53. В. Пархоменко, Труды совещания по катодной электронике АН УССР (1952), стр. 59.
  54. H. Poehler, Proc. I. R. E. **40**, 190 (1952); A. Eisenstein, H. John and I. Affleck, Journ. Appl. Phys. **24**, 631 (1953).
  55. A. Eisenstein, Journ. Appl. Phys. **20**, 776 (1949).
  56. Н. Моргулис, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, АН СССР (1950), стр. 146.
  57. С. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
  58. Н. Моргулис и К. Толпыго, ЖЭТФ **25**, 718 (1953).
  59. С. Пекар и О. Томасевич, ЖТФ **17**, 1393 (1947); К. Толпыго, ЖТФ **19**, 1301 (1949); Н. Карханина и Н. Моргулис, ЖТФ **20**, 345 (1950).
  60. O. Shade, Proc. I. R. E. **31**, 341 (1943); E. Coomes, Journ. Appl. Phys. **17**, 647 (1946); D. Wright, Proc. Roy. Soc. A **190**, 394 (1947); W. Ramsay and W. Danforth, Phys. Rev. **73**, 1246 (1948); Д. Фиск и др., Магнетроны. Сов. радио (1948), стр. 239; W. Danforth and D. Goldwater, Journ. Appl. Phys. **20**, 163 (1949); A. Eisenstein, Journ. Appl. Phys. **20**, 776 (1949).
  61. F. Horak, Journ. Appl. Phys. **23**, 346 (1952).
  62. R. Sproull, Phys. Rev. **67**, 166 (1945); С. Калашников, Г. Кубецкий и В. Ошер, ЖТФ **16**, 1369 (1946); S. Wagener, Proc. Phys. Soc. **61**, 521 (1948); A. Eisenstein, см. <sup>1</sup>, стр. 53; С. Птицын, см. <sup>1</sup>, стр. 58; G. Feaster, Journ. Appl. Phys. **20**, 415 (1949); D. Wright, Proc. Phys. Soc. B. **62**, 188 (1949).
  63. G. Metson, S. Wagener, M. Holmes and M. Child, Proc. I. E. E. **III**, 99, 69 (1952).
  64. R. Loosjes, H. Vink and C. Jansen, Journ. Appl. Phys. **21**, 350 (1950); Philips. Techn. Rev. **13**, 337 (1952); C. Jansen and R. Loosjes, Philips. Res. Rep. **8**, 21 (1953).
  65. С. Левитин, ЖТФ **23**, 1700, 2166 (1953).
  66. M. Weinreich, Rev. Gen. d'electr. **54**, 243 (1945); Journ. Appl. Phys.

- 20, 1256 (1949); D. Wright, *Nature* **160**, 129 (1947); *Proc. Phys. Soc. B* **62**, 188 (1949); T. Hanley, *Journ. Appl. Phys.* **19**, 583 (1948); W. Danforth and F. Morgan, *Phys. Rev.* **79**, 142 (1950); W. Danforth, *Journ. Frankl. Inst.* **251**, 515 (1951); *Phys. Rev.* **86**, 416 (1952); G. Mesnard, *C. R.* **232**, 1744 (1951); **236**, 904 (1953); *Journ. de phys.* **14**, 179 (1953); *Le vide* **8**, 1273, 1377 (1953).
67. J. Lafferty, *Journ. Appl. Phys.* **22**, 299 (1951).
68. W. Grattidge and H. John, *Journ. Appl. Phys.* **23**, 1145 (1952).
69. В. Эспе и М. Кноль, *Технология электровакуумных материалов*. Оборонгиз, 1939, стр. 257; Д. Фиск и др., *Магнетроны*. Сов. радио (1948), стр. 254; R. Hughes and P. Corroia, *Journ. Appl. Phys.* **23**, 1261 (1952); D. Mac Nair, R. Lynch and N. Hannay, *Journ. Appl. Phys.* **24**, 1335 (1953).
70. O. Bush, R. Vandegrift and T. Hanley, *Journ. Appl. Phys.* **20**, 295 (1949); H. Fan, *Journ. Appl. Phys.* **20**, 682 (1949); G. Espersen, *Journ. Appl. Phys.* **21**, 261 (1950); L. Cronin, *Chem. Eng.* **57**, 276 (1950); *Am. Ceram. Soc. Bul.* **30**, 234 (1951).
-