

Б. Я. МОЙЖЕС

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ОКСИДНОМ КАТОДЕ



ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Б. Я. МОЙЖЕС

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ОКСИДНОМ КАТОДЕ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1968

Физические процессы в оксидном катоде.
М о й ж е с Б. Я. Серия «Физика полупроводников и полупроводниковых приборов». Изд. «Наука», Главн. ред. физ.-мат. лит., 1968 г., 480 стр.

Описываются физико-химические, оптические и электрические свойства кристаллов окислов щелочно-земельных металлов (CaO, SrO, BaO).

Рассматриваются свойства поликристаллических пористых оксидных покрытий катодов электровакуумных приборов: электропроводность в слабых и сильных электрических полях, контактные сопротивления, теплопроводность и распределение температуры в разных режимах, излучательная способность, вторичная эмиссия и т. п.

Основное внимание уделяется особенностям термоэлектронной эмиссии реальных оксидных катодов в разных режимах работы. Обсуждаются физические явления при активировании и отравлении оксидных катодов. Рассматриваются пленки окислов и распределительные катоды.

Кратко излагаются основные сведения по физике полупроводников, необходимые для понимания физических процессов в оксидном катоде, а также рассматривается взаимодействие дефектов в ионных кристаллах и свойства поверхности твердых тел.

Таблиц 20, иллюстраций 249, библиографических ссылок 550.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава I. Общая характеристика оксидного катода . . .	7
§ 1. История оксидного катода и его исследований . . .	7
§ 2. Изготовление оксидного покрытия	9
§ 3. Керны для оксидных катодов	11
§ 4. Общая характеристика эмиссионных свойств оксидного катода	14
§ 5. Модификации оксидного катода	16
Глава II. Физико-химические свойства окислов бария, стронция и кальция	19
§ 1. Термодинамическое и динамическое равновесие . . .	19
§ 2. Термодинамические функции. Равновесие при химических реакциях	20
§ 3. Основные физико-химические свойства BaO, SrO, CaO	24
§ 4. Структура оксидного покрытия катодов	34
§ 5. Получение монокристаллов окислов	39
Глава III. Термоэлектронная эмиссия металлов и полупроводников	41
§ 1. Механика и статистика свободных электронов . . .	41
§ 2. Основные представления зонной теории кристаллов . . .	45
§ 3. Концентрация электронов проводимости и положение уровня Ферми в полупроводниках	52
§ 4. Термоэлектронная эмиссия металлов	56
§ 5. Контактная разность потенциалов	60
§ 6. Термоэлектронная эмиссия с полупроводника	62
§ 7. Тепловые эффекты при термоэлектронной эмиссии . . .	65
§ 8. Эмиссия металлов в ускоряющем поле. Влияние неоднородностей работы выхода	69
§ 9. Адсорбция и ее влияние на работу выхода	73
§ 10. Термоэлектронная эмиссия с полупроводника в ускоряющем поле	77
§ 11. Поверхностные уровни. Их влияние на работу выхода полупроводника	81

Г л а в а IV. Оптические и фотоэлектрические свойства ВаО	85
§ 1. Оптическое поглощение	85
§ 2. Фотоэлектрический эффект	88
§ 3. Оптические свойства окрашенных кристаллов	98
§ 4. Фотопроводимость	106
§ 5. Люминесценция	109
§ 6. Энергетические уровни ВаО по оптическим данным	114
§ 7. Оптические исследования SrO и СаО	117
Г л а в а V. Теплопроводность, излучательная способность и распределение температуры в оксидном покрытии катодов	119
§ 1. Теплопроводность твердых тел	120
§ 2. Перенос тепла в оксидном покрытии катода. Теория	125
§ 3. Тепловое излучение оксидного катода	133
§ 4. Теплопроводность оксидных слоев между металлическими кернами	136
§ 5. Токи задержки и измерение температуры эмиттирующей поверхности оксидного катода	146
§ 6. Теплопроводность оксидных покрытий в электронных лампах	150
Г л а в а VI. Термоэлектронная эмиссия оксидного катода	156
§ 1. Экспериментальные эмиссионные характеристики оксидного катода	156
§ 2. Эффективная эмиттирующая поверхность оксидного катода	161
§ 3. Эффект Шоттки на оксидном катоде	175
§ 4. Работа выхода оксидного катода	179
§ 5. Распределение электронов по скоростям	189
§ 6. Шумы в лампах с оксидным катодом	196
§ 7. Однородность эмиссии с поверхности оксидного катода	206
§ 8. Импульсная эмиссия оксидного катода	217
§ 9. Искрение оксидного катода	229
§ 10. Оксидный катод в газоразрядных приборах	237
§ 11. Работа выхода и структура тонких пленок окислов щелочноземельных металлов	240
§ 12. Работа выхода пленок Ва и Sr на металлах	255
§ 13. Распределительные катоды	261
§ 14. Вторичная электронная эмиссия	275
Г л а в а VII. Электрическое сопротивление оксидного покрытия	286
§ 1. Электропроводность кристаллов окислов щелочноземельных металлов	286
§ 2. Электропроводность пористого покрытия	296
§ 3. Термо-э. д. с. оксидного покрытия	305
§ 4. Эффект Холла. Изменение сопротивления пористого оксидного покрытия в магнитном поле	314

§ 5. Электропроводность пористого оксидного покрытия в сильных электрических полях	320
§ 6. Поперечное сопротивление оксидного катода	328
§ 7. Зондовые измерения в оксидном покрытии	333
§ 8. Сопротивление контакта керн — оксид	349
Глава VIII. Дефекты кристаллической решетки оксида	357
§ 1. Дефекты и примеси в ионных кристаллах и их влияние на работу выхода	358
§ 2. Средство к электрону ионных кристаллов. Поверхностные состояния	382
§ 3. Краткий обзор свойств ZnO	384
§ 4. Дефекты в кристаллах окислов щелочноземельных металлов	391
§ 5. Электропроводность оксида при равновесии с окружающими газами	398
§ 6. Диффузия и ионная проводимость	404
§ 7. Гипотезы об основных донорных центрах в оксидном катоде	409
Глава IX. Процессы при активировании и отравлении оксидного катода	417
§ 1. Работа выхода окислов щелочноземельных металлов в вакууме	417
§ 2. Влияние окружающей атмосферы на эмиссию оксидного катода	426
§ 3. Влияние остаточных газов в лампе на эмиссию	431
§ 4. Активирование оксидного покрытия	436
§ 5. Действие паров бария	440
§ 6. Разложение окислов при электронной бомбардировке и анодное отравление	449
Литература	460

ПРЕДИСЛОВИЕ

История исследований оксидного катода насчитывает более 60 лет. Сейчас ясно, что по своим физическим свойствам оксид является полупроводником с ионной кристаллической решеткой и широкой запрещенной зоной. Однако усовершенствование катода шло и по сей день идет скорее путем многочисленных проб и технологических улучшений, чем путем направленных изменений, основанных на понимании физической картины явлений. Это в первую очередь объясняется недостаточным пониманием процессов, определяющих термоэлектронную активность оксидного катода. Отчасти сказывается и отсутствие литературы, обобщающей и систематизирующей результаты, полученные отдельными исследователями. Последняя монография, посвященная оксидному катоду, вышла в 1950 г. С тех пор опубликовано много работ, некоторые распространенные точки зрения были опровергнуты более новыми экспериментами.

Предлагаемая книга написана с целью помочь читателю познакомиться с основными результатами исследования оксидного катода, рассеянными по разным периодическим изданиям. Основное внимание уделяется не технологии изготовления катодов, а обсуждению физических явлений на основе общих положений электроники и физики твердого тела.

Книга рассчитана на инженеров, технологов, научных работников и студентов, специализирующихся по электронике и газовому разряду.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам Института полупроводников АН СССР Т. А. Дубовой, М. В. Красиньковой, Т. Ф. Лопатиной, И. Н. Петрову, О. В. Сорокину, Ф. А. Чудновскому, Э. М. Шеру за большую помощь, которую они мне оказали при работе над книгой.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИДНОГО КАТОДА

§ 1. История оксидного катода и его исследований

Полезные свойства окислов щелочноземельных металлов в качестве термоэлектронного эмиттера были открыты Венельтом еще в 1903 г. [1]. В технике оксидный катод начал применяться несколько позднее, в период войны 1914—1918 гг. после коренных улучшений в вакуумной технике, связанных с изобретением насосов высокого вакуума. В 20-е годы началось изучение как физических процессов в оксидном покрытии, так и технологических приемов изготовления эффективных, стабильных и долговечных катодов.

В результате в 30-е годы оксидный катод занял в электровакуумной промышленности почти монопольное положение. В годы второй мировой войны оксидный катод благодаря большим плотностям тока широко применялся в лампах СВЧ, а также в импульсных лампах. С середины 50-х годов электроны лампы начинают интенсивно вытесняться из маломощной приемно-усилительной техники полупроводниковыми транзисторами. Однако и сейчас оксидный катод является одним из важнейших элементов радиоэлектроники и останется им в обозримом будущем. Он широко применяется в электронно-лучевых трубках, лампах СВЧ, газоразрядных приборах, генераторных и усилительных лампах средней мощности.

Изучение физических свойств окислов щелочноземельных металлов и оксидного покрытия в целом несколько отставало от развития технологии изготовления оксидных катодов. В 20-х годах под влиянием успехов в изучении металлических катодов оксидное покрытие рассматривалось

как некоторая пленка, уменьшающая работу выхода подложки. В середине 30-х годов установилась точка зрения, что окислы щелочноземельных металлов являются полупроводниками, работа выхода которых определяется в значительной степени концентрацией донорных центров и положением донорных уровней относительно дна зоны проводимости. Однако с этих позиций очень трудно было объяснять аномальную температурную зависимость электропроводности оксида. В 1949 г. Лошес и Винк [2] выдвинули гипотезу, согласно которой при высоких температурах в оксидном покрытии преобладает электропроводность свободных электронов в порах. Эта гипотеза была полностью подтверждена многочисленными последующими экспериментами и позволила создать весьма полезную феноменологическую теорию электрических свойств оксидного покрытия. В начале 50-х годов стали появляться работы, посвященные изучению электрических и оптических свойств кристаллов окислов щелочноземельных металлов. Была определена ширина запрещенной зоны окислов, измерена подвижность электронов и исследованы центры окраски в ВаО.

В последние годы были исследованы тепловые свойства оксидного покрытия. Оказалось, что теплопроводность оксида может быть очень малой — порядка $3 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$ *вт/см·град*, т. е. значительно меньшей, чем в более старых измерениях без учета прозрачности оксида для теплового излучения. При прохождении значительных токов через оксидное покрытие с низкой теплопроводностью создаются условия для значительных разогревов. Этим объясняются очень большие плотности тока импульсной эмиссии. Локальные нагревы поверхности могут быть причиной искрения оксидного покрытия.

Было показано, что оксидное покрытие вследствие сильной развитости поверхности может дать плотность тока эмиссии в 4—5 раз большую, чем идеально гладкая поверхность с такой же работой выхода.

Однако и до настоящего времени очень плохо изучены природа и свойства донорных центров, ответственных за высокую «активность» оксида, и акцепторных центров, вызывающих отравление катода и спад эмиссии. Кроме того, часто бывает трудно определить, связано ли наблюдаемое

изменение эмиссии оксидного катода с объемными процессами или явлениями на поверхности зерен (поверхностные состояния, адсорбция и др.).

§ 2. Изготовление оксидного покрытия

В настоящее время оксидное покрытие получается почти исключительно из карбонатов, которые разлагаются уже в готовой лампе под откачкой. Это связано с неустойчивостью окислов на воздухе по отношению к гидратации и большей чистотой карбонатов. Карбонаты нужного состава приготавливаются обычно из раствора нитратов осаждением содой (Na_2CO_3), углекислым аммонием ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) или углекислым газом. В настоящее время можно считать твердо установленным, что смешанный барий-стронциевый окисел эквимолярного состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{O}$, а также тройной окисел, содержащий еще до 10% CaO , дают лучшую эмиссию, чем чистый BaO . Обычно сразу получают двойные (BaSr) или тройные (BaSrCa) карбонаты нужного состава. Размер и форма частиц карбонатов зависит от температуры и способа осаждения. Но окончательная эмиссионная способность оксида зависит не только от размера частиц, но и от многих других обстоятельств (керна, режима разложения карбонатов и активировки, наличия остаточных газов, условий работы лампы и т. п.), поэтому нет обоснованного мнения, какая геометрия частиц карбонатов является оптимальной.

После осаждения из раствора карбонаты отмываются от растворимых солей и сушатся. Затем порошок карбоната смешивается с «растворителем» (обычно каким-либо органическим соединением), добавляется небольшое количество какого-либо клеящего вещества (биндера), и вся масса перемешивается и размалывается в шаровой мельнице. Нанесение суспензии на металлическую подложку (кern) осуществляется разными методами, чаще всего применяется напыление из пульверизатора или катафорез, при котором получается более ровный и плотный слой с меньшим разбросом по толщине. В некоторых случаях из более плотной суспензии изготавливаются тонкие пленки, которые затем разрезаются и наклеиваются на катоды. Толщина слоя карбонатов может колебаться в

довольно широких пределах (от 20 до 100 мкм) для разных типов ламп. После нанесения покрытия катоды сушат и монтируют в лампы.

С начала 60-х годов много внимания уделяется получению более плотных покрытий с минимальными шероховатостями. Плотные слои меньше склонны к искрению, а также разогревам, ускоряющим испарение оксида. Электроны, эмиттированные более плотными и гладкими слоями, обладают меньшим разбросом по скоростям, что важно для многих СВЧ приборов.

Наряду с катафорезом более плотные слои карбонатов* получаются пульверизацией по специальной технологии [3] или центрифугированием [4].

Разложение карбонатов производится под откачкой. На рис. 1.1

показана зависимость давления углекислого газа над твердой фазой различных карбонатов от температуры. Температуру разложения стараются выбрать повыше, чтобы разложение карбонатов и последующее обезгаживание происходило быстрее. Однако чрезмерное повышение температуры может привести к запеканию оксида и росту кристаллов, что неблагоприятно влияет на эмиссию. Выделяющийся* при разложении карбонатов углекислый газ уносит с собой в виде СО и углерод, оставшийся после разложения биндера, и оксидное покрытие становится белым. После окончательного разложения карбонатов давление в баллоне уменьшается.

Дальнейшая тренировка производится, как правило, в отпаянной лампе с газопоглотителем.

При активировании катод сначала нагревают до температур значительно более высоких, чем рабочая. Обычно

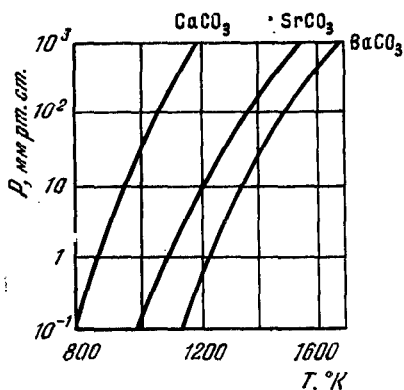


Рис. 1.1. Зависимость давления диссоциации p щелочноземельных карбонатов от температуры [1].

активирование производится с отбором тока эмиссии. Чем выше температура, тем меньше времени нужно, чтобы перевести оксидное покрытие в активное состояние с малой работой выхода. При этом происходят также дальнейшее улучшение вакуума в лампе и стабилизация контактной разности потенциалов между катодом и управляющей сеткой. Последнее важно для устойчивой работы ламп в радиосхемах. Процессы, происходящие при активировании оксида, несмотря на их большую практическую важность, до сих пор изучены еще довольно плохо. Они более подробно будут обсуждаться в гл. IX. Отметим лишь, что более плотные слои требуют более продолжительного обезгаживания. Иногда плотные слои получают при помощи плазменной горелки [5]. Полученное этим методом оксидное покрытие обладает повышенной стойкостью по отношению к влаге в воздухе.

§ 3. Керны для оксидных катодов

Очень большое влияние на эмиссию, долговечность и другие важные характеристики катода оказывает металлическая подложка — керн. В качестве материала керна для катодов с косвенным подогревом сейчас применяется почти исключительно никель с разными добавками. В катодах прямого накала применяется иногда вольфрамовая проволока, имеющая лучшие механические свойства, чем никель.

Большое количество марок применяющегося для кернов никеля удобно разделить на две группы: пассивные и активные. Активные керны содержат различные примеси, способные восстанавливать окислы щелочноземельных металлов. В качестве таких примесей чаще всего применяются кальций, магний, алюминий, цирконий, вольфрам, кремний, углерод. Эти добавки обеспечивают более высокую эмиссию, ускоряют процесс активировки. Однако при введении их в никель приходится соблюдать умеренность и осторожность, так как в больших количествах добавки (особенно Si) могут привести со временем к образованию плохо проводящей прослойки на границе металл—оксид, сильному изменению эмиссионных свойств катода, более быстрому распылению покрытия. Поэтому опти-

мальная концентрация примесей в активных ядрах составляет обычно десятые или сотые доли процента. В долговечных лампах часто предпочитают применять пассивные ядра из никеля с очень небольшим количеством примесей или даже из чистой платины. Считается, что покрытия

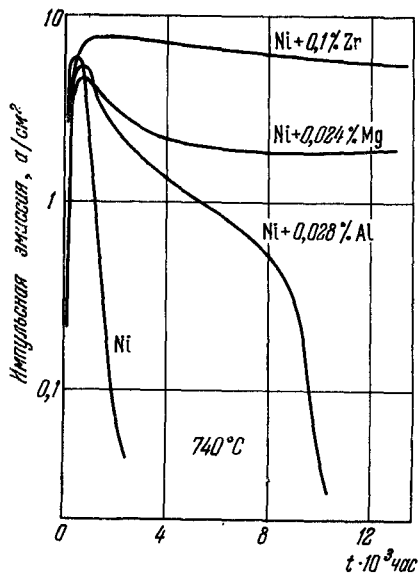


Рис. 1.2. Эмиссия оксида на никелевом ядре с разными добавками. Испытания при отборе статической эмиссии 200 ма/см^2 [8].

на таких ядрах дают хотя и меньшую, но более устойчивую эмиссию. В последнее время довольно широкое распространение получили сплавы никеля с 2—4% вольфрама. Вольфрам является слабым активатором в оксиде, но зато не образует запорных слоев. Кроме того, сплавы никеля с вольфрамом обладают лучшими механическими свойствами, чем чистый никель.

В таблице 1.1 показана [6] концентрация примесей в некоторых марках никеля, употребляемых в разных странах. Звездочками отмечены те примеси, концентрация которых должна точно соответствовать приведенной цифре; другие цифры дают предельную концентрацию примеси. Концентрация вводимых в ядро примесей и скорость их диффузии в никеле очень важна для долговечных ламп [7]. На рис. 1.2 показано изменение импульсной эмиссии во время срока службы для ядра из чистого никеля и с разными добавками [8].

Никель довольно быстро испаряется при температурах выше 900°C , поэтому он мало пригоден для высокотемпературных модификаций оксидного катода. Попытки

Таблица 1.1

Примеси в некоторых марках никеля [6]

Марки никели	C	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Si	Co
Немецкий «А»	0,05	0,10	0,10	0,065	0,05	0,003	0,02*	0,50
Немецкий «С»	0,05	0,10	0,10	0,065—0,15*	0,05	0,003	0,02*	0,50
Французский гос. стандарт	0,04	0,10	0,20	0,10—0,20*	0,08	0,01	0,05	
Английский «О»	0,04	0,10	0,20	0,07—0,15*	0,15	0,003	0,01—0,10	0,85
США								
Пассивный (499)	0,02*	0,04	0,05	0	0,02	0,005	0,01	0,8*
Нормальный (220)	0,02*	0,20	0,20	0,03*	0,20	0,008	0,01—0,5*	0,8*
Активный (599)	0,02*	0,04	0,65—0,10	0	0,10	0,005	0,15—0,25*	0,8*
» (225)	0,02*	0,20	0,20	0,03*	0,20	0,008	0,15—0,23*	0,8*
» (699)	0,02*	следы	0,05—0,10	0,05—0,20*	0,04—0,10*	0,005	0,05—0,15*	0,8*

заменить никель более жаропрочными металлами, например танталом или молибденом, не привели к успеху, по-видимому, из-за образования промежуточных слоев, ухудшающих сцепление оксидного покрытия с керном.

§ 4. Общая характеристика эмиссионных свойств оксидного катода

Оксидный катод работает обычно в интервале температур $900 \div 1100^\circ \text{K}$, при этом работа выхода его лежит в пределах $1,5 \div 1,8 \text{ эв}$. При хорошей активации оксидный катод обладает эмиссией около 1 а/см^2 при температуре $1000 \div 1100^\circ \text{K}$ [9]. Однако такие плотности тока в непрерывном режиме используются довольно редко, так как оксидный слой обладает большим удельным сопротивлением*) и очень низкой теплопроводностью. Поэтому при увеличении мощности, выделяющейся в покрытии, оксид перегревается и распыляется, что приводит к сокращению срока службы катода. Чаще всего приемно-усилительные лампы работают при плотностях тока около $0,1 \text{ а/см}^2$.

Однако разогрев ограничивает допустимые плотности тока только в непрерывном режиме. В импульсном режиме при высокой температуре и большой скважности импульсов с оксидного катода удается снимать токи до 100 а/см^2 [10] и даже больше. До последнего времени не было ясно, почему плотность эмиссии в импульсном режиме значительно превышает плотность эмиссии в статическом, хотя на других катодах, в частности металлических, такое явление не наблюдается. Не были ясны и причины, вызывающие спад эмиссии в течение импульса, если продолжительность импульса превышает несколько микросекунд. В последние годы [11, 12] было твердо установлено, что спад эмиссии вызван выделением отравляющих газов из анода или пленки окислов на поверхности анода и не наблюдается на специально обезгаженных перед работой анодах. Большие импульсные плотности тока получаются вследствие того, что большой ток даже при большой скважности разогревает керн и оксидный слой. На

*) При 1000°K электропроводность оксидного покрытия равна $1 \div 3 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

одиночных импульсах или при очень большой скважности для оксидного катода получаются нормальные кривые эмиссии с насыщением.

Низкая рабочая температура оксидного катода очень облегчает изготовление экономичных ламп с большой плотностью тока эмиссии на единицу мощности. В оксидных катодах широко применяется косвенный подогрев. Это очень удобно, так как развязываются цепи накала и

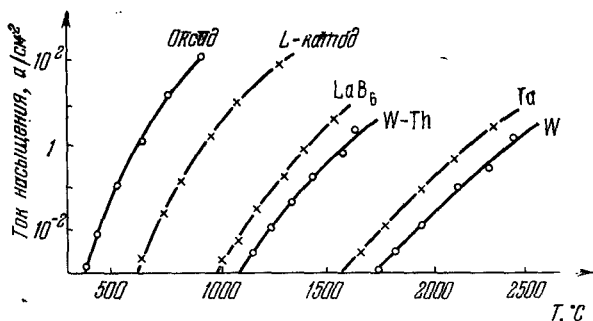


Рис. 1.3. Эмиссия разных катодов [13].

катода, эмиттирующая поверхность получается эквипотенциальной. Низкая рабочая температура способствует также увеличению срока службы электронных ламп, от чего в значительной степени зависит надежность всей радиоэлектронной аппаратуры.

На рис. 1.3 показана (ориентировочно) зависимость плотности тока эмиссии от температуры для оксида и других катодов [13]. Так как затраты энергии на разогрев растут, по крайней мере, пропорционально четвертой степени температуры, этот рисунок наглядно показывает экономичность оксидного катода.

Оксидный катод обладает рядом существенных недостатков. Его эмиссия очень чувствительна к составу остаточных газов в баллоне. Небольшие давления (порядка 10^{-7} мм рт. ст. и меньше) кислорода или других газов, содержащих кислород, приводят к отравлению оксида, выражающемуся в спаде эмиссии и увеличении сопротивления слоя. Одним из очень распространенных видов отравления является, так называемое анодное отравление,

возникающее под действием газов, выделяющихся при электронной бомбардировке анода.

Другим важным недостатком является склонность оксидного покрытия к искрению. При этом на поверхности оксида возникает светящаяся точка (одна или несколько). В этих местах в оксидном покрытии образуются кратеры, видимо, вследствие испарения окислов. Искрение может привести к быстрому разрушению и отравлению катода. Причиной искрения может быть тепловая неустойчивость, возникающая из-за малой теплопроводности оксидного покрытия. Однако возможны, по-видимому, и другие типы искрения.

Известным недостатком оксидного катода является некоторый разброс параметров ламп по эмиссии, контактной разности потенциалов, крутизне и т. п., а также изменение параметров со временем. Отчасти это происходит из-за чувствительности оксида к небольшим изменениям в технологии, а также вследствие изменения состава остаточных газов в лампе, распыления окислов, изменения скорости химических реакций на границе оксида с металлом и т. п.

§ 5. Модификации оксидного катода

За последние 20 лет было сделано много попыток усовершенствовать оксидный катод. Основные усилия были направлены не столько на снижение работы выхода, увеличение эмиссии и экономичности катодов, сколько на придание оксидному катоду большей устойчивости в разных условиях работы. Поскольку нестабильности оксидного катода связаны в основном с низкими электропроводностью и теплопроводностью пористого оксида, многие усовершенствования, например увеличение плотности покрытия, сводились в конечном счете к увеличению эффективной теплопроводности и эффективной электропроводности эмиттирующего слоя. Это позволило снимать большие плотности тока без искрения и уменьшить разброс электронов по энергиям. Другие усовершенствования направлены на обеспечение более высокой рабочей температуры оксида, чтобы при этом снимать большие токи эмиссии и сделать катод менее чувствительным к отравлению.

Остановимся несколько подробнее на других важнейших типах катодов, в которых используется высокая эмиттирующая способность окислов щелочноземельных металлов [13].

Довольно широкое распространение получили катоды, в которых эмиттирующий слой получается совместным прессованием порошка никеля и карбонатов. В качестве восстановителя в эту массу добавляется небольшое количество циркония, гидрида циркония (ZrH_2) или гидрида титана (TiH_4). Обычно применяются составы, содержащие 70—80% Ni, 30—20% $(BaSr)CO_3$ и около 1% восстановителя (по весу). После разложения карбонатов и запекания никеля образуются кристаллики оксида, вкрапленные в никелевую губку. Такие катоды называют часто матричными или барий-никелевыми. Они обладают меньшей эмиссией, чем обычные оксидные катоды, возможно, просто из-за уменьшения эффективной эмиттирующей поверхности, и поэтому должны работать при более высоких температурах. В литературе довольно распространено мнение, что значительная часть тока эмиссии идет не с оксида, а с никеля, на поверхности которого имеет адсорбированный слой BaO или бария, который получается при восстановлении BaO. Однако экспериментальных подтверждений этой точки зрения нет. С другой стороны, по работе выхода и другим свойствам матричные катоды очень близки к оксидному. Матричные катоды проявляют меньшую склонность к искрению, анодному отравлению. Так как при производстве их применяется очень чистый никель, а активатор добавляется в массу отдельно, в этих катодах не образуется при продолжительной работе плохо проводящая прослойка. Рабочая температура матричных катодов не может быть выше $1000^\circ C$ из-за распыления никеля, при этом в непрерывном режиме получают токи $5 a/cm^2$ и выше.

При более высокой температуре могут работать так называемые импрегнированные катоды, в которых керном является вольфрамовая губка. Губка готовится из порошка вольфрама спеканием при высокой температуре. Для механической обработки губка пропитывается медью из расплава, затем медь выплавляется. Чтобы пропитать губку окисью, пользуются ~~тем, что~~ что эвтектика

70 % ВаО—30 % Al_2O_3 (по весу) имеет значительно более низкую точку плавления, чем чистый ВаО. Такие пропитанные катоды довольно устойчивы на воздухе при хранении. Обычно в эвтектику добавляют некоторое количество СаО для увеличения эмиссии. Рабочая температура импрегнированного катода около $1100 + 1150^\circ C$, и активация проводится при еще более высоких температурах — около $1250^\circ C$.

Имеются две точки зрения относительно того, что же является эмиттером в импрегнированном катоде: поверхность вольфрама, покрытая пленкой адсорбированного бария (или ВаО) или слой алюмината (см. § 14 гл. VI). В обеих гипотезах считается, что испарение с поверхности компенсируется миграцией вещества изнутри губки.

Импрегнированный катод имеет еще одно важное преимущество по сравнению с обычными оксидными катодами — он менее чувствителен к отравлению остаточными газами и продуктами диссоциации оксида на аноде под действием электронной бомбардировки. Возможно, это очень полезное свойство объясняется просто более высокой рабочей температурой импрегнированного катода, так как пороговое давление кислорода, начиная с которого становится заметным уменьшение эмиссии, довольно сильно растет с ростом температуры оксида [14].

Матричные, импрегнированные и другие аналогичные катоды часто объединяют под общим названием «диспенсорные» (или распределительные) катоды.

Сравнительно небольшой работой выхода могут обладать не только толстые полупроводниковые слои ВаО, SrO и СаО, но и их тонкие пленки (порядка монослоя) на поверхности тугоплавких металлов. В технике довольно широко применяются так называемые *L*-катоды, в которых ВаО диффундирует через вольфрамовую губку на ее поверхность. На то, что *L*-катод является пленочным катодом, указывает, например, значительно меньшая скорость испарения оксида по сравнению с кристаллами ВаО. Это позволяет увеличить рабочую температуру *L*-катада по сравнению с оксидным катодом (см. рис. 1.3).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ

§ 1. Термодинамическое и динамическое равновесие

Оксидный катод предназначается для работы при высоких температурах в течение продолжительного времени. Так как при повышении температуры скорость химических реакций увеличивается, напрашивается вывод, что оксидный катод может стабильно работать, не меняя своих свойств в продолжение ряда лет, лишь потому, что он находится в состоянии, близком к термодинамически равновесному при рабочей температуре. Часто этот вывод формулируют более осторожно. Говорят не о полном термодинамическом равновесии, а лишь о динамическом равновесии между оксидом и вакуумом или остаточными газами в лампе. Под «динамическим равновесием» подразумевается такое состояние покрытия, когда происходят какие-то изменения, например, испарение молекул оксида и отдельных атомов, реакции с добавками на границе катод — оксид, а также с остаточными газами на открытой поверхности катода, однако эти реакции сбалансированы таким образом, что свойства оксида, и в первую очередь его работа выхода, почти не меняются в продолжение больших промежутков времени, исчисляемых годами.

Хотя рассуждения о динамическом равновесии представляются более широкими и более правильными, состояние динамического равновесия труднее поддается расчету, чем состояние термодинамического равновесия. При динамическом равновесии состояние оксида зависит от скорости течения химических реакций, которые почти всегда неизвестны, тогда как для определения состояния

термодинамического равновесия достаточно, собственно, только знать энергии реакций.

Хорошо известно, что близкие значения работы выхода можно получить на активных кернах, содержащих большое количество восстанавливающих примесей, и на пассивных кернах, не имеющих восстановителей. Но на пассивных кернах оксид нужно дольше тренировать до стабилизации работы выхода. Специальные эксперименты [1] показали, что и на керне из нейтральной керамики (очень чистая MgO) и без активирования током работа выхода оксидного покрытия получается хотя и несколько большей, но все же близкой к хорошим оксидным катодам. Другие эксперименты [2,3] показали, что работа выхода электронов из внутренних зерен оксидного покрытия в поры не отличается от работы выхода свободной поверхности оксидного покрытия.

Все это показывает, что состояние «динамического равновесия» в оксидном покрытии катодов близко к состоянию термодинамического равновесия, к рассмотрению которого мы вскоре перейдем. Термодинамические расчеты дают возможность определить также скорость испарения оксида. Испарение окислов в лампах весьма нежелательно. Оно приводит к появлению плохо проводящей прослойки на аноде, которая может разлагаться под действием электронной бомбардировки и отравлять катод или вызывать пробой в лампе. Испарение меняет контактную разность потенциалов, приводит к увеличению термотоков и токов вторичной эмиссии с сеток. Таким образом, рассмотрение термодинамических свойств BaO, SrO и CaO оказывается важным со многих точек зрения.

§ 2. Термодинамические функции. Равновесие при химических реакциях

В настоящем параграфе мы напомним читателю основные положения термодинамики, которые будут ему необходимы, чтобы следить за дальнейшим изложением.

При абсолютном нуле температуры всякое тело переходит в основное состояние с наименьшей энергией. По мере нагревания тела увеличивается его энергия. Если

нагревание производить при постоянном давлении, то

$$H = H_0 + \int_0^T c_p dT, \quad (2.2.1)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, H_0 — энергия при $T = 0^\circ \text{K}$, H — энергия при температуре T . Величина H называется также энтальпией (или теплосодержанием).

При нагревании увеличивается и энтропия тела

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (2.2.2)$$

Формула (2.2.2) не раскрывает физического содержания энтропии. В статистической физике показывается, что энтропия связана с вероятностью состояния: она пропорциональна логарифму количества микроскопических вариантов, которые приводят к данному макроскопическому состоянию. Энтропия характеризует степень беспорядка в системе. Она растет, например, при смешении газов или образовании твердых растворов, диссоциации донорных центров, испарении, переходе молекул в возбужденное состояние, расширении газа и т. п. Из всех возможных состояний, с учетом всех типов возбуждений нагретое тело при установлении в нем равновесия приходит в состояние, в котором минимальна не энергия, а термодинамический потенциал

$$G = H - TS. \quad (2.2.3)$$

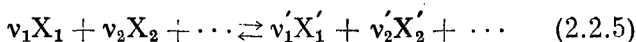
Из (2.2.3) видно, что с повышением температуры в системе будут возникать всевозможные возбуждения и беспорядки (дефекты), так как при этом, несмотря на увеличение H , в целом G будет уменьшаться. Из (2.2.3) следует также, что если два тела при равновесии могут обмениваться между собой частицами (атомами, молекулами, электронами), то при равновесии полный термодинамический потенциал ($G_1 + G_2$) не должен меняться, если какая-либо частица (i -го сорта) перейдет от одного тела к другому, например, при испарении молекула из твердого тела

перейдет в насыщенный пар. Следовательно,

$$\frac{\partial G_1}{\partial N_i} = \frac{\partial G_2}{\partial N_i} = \mu_i. \quad (2.2.4)$$

Величина μ_i называется химическим потенциалом частиц i -го сорта.

Точно так же должно равняться нулю изменение полного термодинамического потенциала, когда химическая реакция приходит в равновесие. Например, для химической реакции



(v_i — некоторые численные коэффициенты) получаем условие равновесия

$$v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots = v'_1 \mu'_1 + v'_2 \mu'_2 + \dots, \quad (2.2.6)$$

не зависящее от скорости реакции.

Если известны все возбужденные состояния системы, их энергия возбуждения E_i и статистические веса g_i , то термодинамические функции можно вычислить, не прибегая к измерению теплоемкостей. Этот расчет удобнее всего производить с помощью так называемой статистической суммы Z , равной

$$Z = \sum_{(i)} g_i e^{-E_i/kT}. \quad (2.2.7)$$

Свободная энергия

$$F \equiv G - pV = -kT \ln Z. \quad (2.2.8)$$

Величина F играет роль термодинамического потенциала, если изменения в системе происходят не при постоянном давлении, а при постоянном объеме.

Между термодинамическими функциями H , S , G , F и их производными существует ряд соотношений. Например, химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T}. \quad (2.2.9)$$

Для идеального газа из N невзаимодействующих частиц с массой M в объеме V с учетом неразличимости

частиц из (2.2.7) получается [4], что

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi M kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.2.10)$$

С помощью (2.2.8) и (2.2.9) из (2.2.10) получаем связь между концентрацией n и химическим потенциалом

$$n \equiv \frac{N}{V} = \left(\frac{2\pi M kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu/kT}. \quad (2.2.11)$$

Если перейти от концентрации к давлению, то из (2.2.11) имеем

$$\mu = \mu^0 + kT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.2.12)$$

где μ^0 — химический потенциал при некотором «стандартном» давлении p_0 .

При вычислении статистических сумм молекул нужно учитывать не только поступательные, но также вращательные и колебательные движения, а в некоторых случаях (при высоких температурах) и электронные возбужденные состояния. Однако учет внутренних степеней свободы не влияет на зависимость химического потенциала от концентрации, или давления, которое по-прежнему задается выражением (2.2.12).

Формулой (2.2.12) можно пользоваться для вычисления давления насыщенного пара над твердой фазой, если известны химические потенциалы вещества в твердом и газообразном состояниях в стандартных условиях

$$kT \ln \frac{p}{p_0} = \mu_{\text{тв}} - \mu_{\text{газ}}^0. \quad (2.2.12a)$$

В термодинамических таблицах, по которым производятся расчеты, за стандартные условия выбирают давление $p_0 = 1 \text{ атм}$; все значения энергии и энтропии даются для 1 г-мол вещества. Тогда из (2.2.12a) имеем

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = -H_{\text{исп}} + T(S_{\text{газ}}^0 - S_{\text{тв}}), \quad (2.2.12b)$$

причем теплоту испарения $H_{\text{исп}}$ нужно подставлять при той температуре, при которой вычисляется давление p .

Если химическая реакция происходит в газообразной фазе и продукты реакции не убираются, то при постоянной температуре согласно (2.2.12) и (2.2.6) давления отдельных компонент в состоянии равновесия должны удовлетворять уравнению

$$\ln \frac{p_1^{v_1'} p_2^{v_2'} \dots}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots} = -\frac{1}{kT} (v_1 \mu_1^0 + v_2 \mu_2^0 + \dots - v_1' \mu_1^{0'} - v_2' \mu_2^{0'} - \dots), \quad (2.2.13)$$

где μ^0 — химические потенциалы газов, вычисленные при стандартном давлении p_0 .

При переходе к стандартным условиям получается

$$\ln K_p \equiv \ln \frac{p_1^{v_1'} p_2^{v_2'} \dots}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots} = -\frac{\Delta G_0}{RT}, \quad (2.2.14)$$

где K_p — константа равновесия химической реакции, $-\Delta G_0$ — изменение химического потенциала при реакции для парциальных давлений 1 атм.

Если химическая реакция происходит в замкнутом объеме, в котором какой-то из реагентов находится в твердой фазе, то давление этого вещества следует считать заданным и равным давлению насыщенного пара над твердой фазой.

§ 3. Основные физико-химические свойства BaO, SrO, CaO

Оксиды щелочноземельных металлов кристаллизуются в кубической решетке типа NaCl. Хотя кристаллы оксидов менее исследованы, чем щелочногаллоидные соединения, нет сомнения, что оксиды в твердом состоянии представляют собой ионные кристаллы, состоящие из двухзарядных ионов M^{++} и O^{--} с заполненными электронными оболочками. Для этих оксидов характерна большая энергия связи, которая является причиной высокой термостойкости и малой испаряемости кристаллов. В газооб-

Таблица 2.1

Физические свойства атомов и ионов щелочноземельных металлов и иона кислорода [4, 5, 6]

	Mg	Ca	Sr	Ba	O
Атомный номер	12	20	38	56	8
Атомный вес	24,32	40,08	87,63	137,36	16
Атомный радиус (Å) в кристаллическом состоянии	1,60	1,96	2,13	2,25	
Работа выхода металлов, эв	3,70	3,20	2,74	2,52	
Температура плавления, °К	923	1122	1043	983	
Теплота плавления, ккал/моль	2,14	2,07	2,2	1,83	
Энергия сублимации при 0°К, ккал/моль	35,0	42,1	39,2	46,8	
1-й потенциал ионизации, эв	7,64	6,11	5,69	5,21	
2-й потенциал ионизации, эв	15,0	11,9	11,0	10,0	
Энергия средства к 1-му электрону, эв					2,33 (1,47)
Энергия средства ко 2-му электрону, эв					-6,76(-7,8)
Радиус двухзарядного иона, Å					
по Полингу	0,65	0,99	1,13	1,35	1,40
по Гольдшмидту	0,78	1,06	1,27	1,43	1,32
по Захариазеву	0,65	0,94	1,10	1,29	1,46
Поляризуемость двухзарядного иона (10^{-24} см ³)					
по Полингу	0,094	0,47	0,86	1,55	3,88
по Шокли и др.		1,1	1,6	2,5	2,4

В скобках даны более новые данные.

разном состоянии молекулы окислов обладают большим дипольным моментом и большой энергией диссоциации.

Основные свойства щелочноземельных металлов сведены в таблицу 2.1. Для ионных радиусов приводятся данные Полинга (полуэмпирические), Гольдшмидта (вычисленные

по постоянным решетки) и более новые данные Захариазена. Следует отметить, что прямые измерения рентгеновскими методами ионных радиусов по минимуму электронной плотности в кристаллах приводят к значениям, отличным от приводимых в таблице [8]. Однако эти данные имеются только для некоторых щелочногалоидных соединений. Данные по поляризуемости ионов цитируются по [4*]). Данные Шокли [4] являются более новыми и лучше описывают наблюдающийся показатель преломления кристаллов окислов.

В таблице 2.2 приводятся некоторые данные для кристаллов окислов щелочноземельных металлов (энергия связи ионных кристаллов подробнее рассматривается в гл. VIII).

Совпадение экспериментально определенной энергии кристаллов с вычисленной (см. гл. VIII) показывает, что предположение о ионном характере решетки хорошо оправдывается**).

Для понимания процессов в оксидном катоде большое значение имеет не только скорость сублимации окислов, но и состояние продуктов сублимации, т. е. происходит ли испарение в виде молекул, атомов или ионов. Чтобы ответить на этот вопрос, нужно знать термодинамические функции окислов в газообразном состоянии. Так как непосредственные измерения теплоемкостей в данном случае невыполнимы, термодинамические функции рассчитывают по известным из оптических измерений электронным, колебательным и вращательным уровням энергии.

Основные характеристики молекул окислов щелочноземельных металлов приведены в таблице 2.3. Интересно отметить большую разницу между энергией диссоциации, определенной разными методами. Термодинамически

*) По формуле Клаузиуса — Моссоги $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N (\alpha_1 + \alpha_2)$, где $\alpha_{1,2}$ — поляризуемость ионов, N — количество ионов металла (кислорода) в 1 см^3 , n — показатель преломления ($n^2 = \epsilon_{\infty}$).

***) Для чисто ионных кристаллов упругие постоянные c_{12} и c_{44} должны быть равны. Упругие постоянные известны только для MgO , где это условие выполняется плохо. Возможно, что в MgO уже существенно перекрытие оболочек ионов кислорода, вследствие чего эти ионы становятся не вполне сферическими.

Свойства окислов щелочноземельных металлов [23, 5, 31]

	MgO	CaO	SrO	BaO
Молекулярный вес	40,32	56,08	103,63	153,36
Постоянная решетка, Å*)	4,20	4,80	5,44	5,52
Плотность, г/см ³	3,62	3,38	5,05	6,05
Температура плавления, °К	3075	2860	2730	2196
Теплота плавления, ккал/моль	18,5	19,0	16,7	13,8
Давление насыщенного пара при температуре плавления, атм	$1,95 \cdot 10^{-1}$	$7,04 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$
Энергия сублимации при 0°К, ккал/моль	136,8	137,1	126,74	101,9
Электростатическая энергия ионов, эв	1102	965	899	838
Энергия перекрытия оболочек ионов, эв	-112	-134	-118	-102
Расчетная полная энергия решетки (с учетом ван-дер-ваальсовых сил), эв	936	830	784	740
Энергия решетки, вычисленная по экспериментальным данным из цикла Габера — Борна, эв	913	823	781	741
Диэлектрическая проницаемость статическая ϵ_0	9,8	11,8	13,3	34
оптическая $\epsilon_\infty = n^2$	2,95	3,28	3,31	4,0
Упругие постоянные, 10^{11} эрг/см ³				
c_{11}	28,99	20,5	—	—
c_{12}	8,57	6,5	—	—
c_{44}	15,49	7,5	—	—
Дебаевская температура, °К	1000	650	—	—
Коэффициент линейного расширения α^{**} , 10^{-3} 1/град	—	12,9	32,5	17,8

*) Постоянная решетки твердых растворов BaO — SrO, CaO — SrO меняется линейно в зависимости от состава, а также в области существования твердых растворов BaO — CaO и BaO — SrO — CaO.

***) У эквимольного твердого раствора (BaSr)O $\alpha = 26,6$.

Т а б л и ц а 2.3

Основные параметры молекул окислов в газообразном состоянии

	MgO	CaO	SrO	BaO
Основное электронное состояние *)	$^1\Sigma$	$^1\Sigma$	$^1\Sigma$	$^1\Sigma$
Энергия диссоциации D_0 , ккал/моль				
по энергии сублимации [6]	100	115	112	137
по оптическим измерениям [9]		91,5	94,9	115
Расстояние между ядрами, Å	1,749	1,822	1,920	1,940
Дипольный момент СГСЭ ед. $\cdot 10^{18}$				7,955 [10]
Энергия колебательного кванта (ω)** в основном состоянии, $см^{-1}$	785,1	732,1	653,5	669,8
Энергия вращательного кванта B в основном состоянии, $см^{-1}$	0,5743	0,4445	0,3378	0,3125

*) Высказывается предположение, что основным состоянием молекул окислов может быть состояние $^3\Sigma$ или $^3\Pi$ [9].

**) Энергия $1 см^{-1} = 1,4387^\circ К$.

очень точно определяется энергия образования кристаллов окислов относительно стандартного состояния исходных продуктов реакции (твёрдый металл, газообразный кислород при $p = 1 атм$). Однако по этим данным можно найти лишь сумму энергии сублимации и энергии диссоциации молекул, а не каждую величину в отдельности. Измерения полного количества испарившегося материала не дают скорости сублимации молекул, если вещество при испарении сильно диссоциирует. Проводились масспектрометрические измерения, в которых можно непосредственно определить ионный ток молекул окисла. Такие измерения [11], например, для CaO дали энергию сублимации 174 ккал/моль. По-видимому, из масс-спектрометрических

измерений получаются завышенные значения энергии испарения, так как часть молекул диссоциирует в самом спектрометре в процессе ионизации. При определении энергии диссоциации из оптических измерений [9] нужно точно измерить температуру пламени и хорошо знать основное электронное состояние молекулы и его статистический вес. В работе [9] предполагается, что основным состоянием молекулы окисла является состояние ${}^3\Pi$ со статистическим весом 6, а не ${}^1\Sigma$ со статистическим весом 1, как это обычно считают*). Если же считать, что основному состоянию соответствует терм ${}^1\Sigma$, то второе значение (таблица 2.3) энергии диссоциации D_0 нужно увеличить приблизительно на 9 ккал/моль. Однако и в этом случае расхождение между первыми и вторыми значениями D_0 получится слишком большим. Скорее всего расхождение объясняется тем, что в опытах по испарению недостаточно точно учитывалось, что большая часть продуктов сублимации уже диссоциирована. Таблица 2.4 для давления насыщенного пара окислов заимствована из [23] и составлена по большим значениям D_0 из таблицы 2.3. Следует отметить, что для установления равновесного значения отклонения от стехиометрии и равновесной работы выхода в оксидном покрытии катода не так важна общая скорость испарения, как скорость слета металла и кислорода в отдельности. А погрешности в определении D_0 не влияют на вычисленную величину равновесного давления металла и кислорода над твердой фазой окисла.

Таблица 2.4 дает возможность определить произведение давлений кислорода и металла над твердой фазой; одно из давлений должно быть задано для расчета состава в газообразной фазе. Зная давление p_0 , можно найти давление молекулярного кислорода и отрицательного иона кислорода из уравнений

$$p_{\text{O}}^2 = K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}, \quad (2.3.1)$$

$$p_{\text{O}} p_e = K_{\text{O}^-} p_{\text{O}^-}, \quad (2.3.2)$$

*) Напомним, что буквой Σ обозначается состояние с проекцией момента количества движения электронов на ось молекулы, равной нулю, а Π — равным единице. Цифра сверху обозначает мультиплетность термина ($2S + 1$), где S — полный спин электронов.

Таблица 2.4

Равновесное давление молекулы окисла над твердой и жидкой фазами и константа равновесия

$$\text{реакции диссоциации окислов } K_p = \frac{P_{M_2O}}{P_{MO}} \text{ *) [23]$$

Т°, К	CaO		SrO		BaO		MgO	
	р, атм	К _р , атм	р, атм	К _р , атм	р, атм	К _р , атм	р, атм	К _р , атм
298,5	3,42·10 ⁻⁹²	1,08·10 ⁻⁸²	1,52·10 ⁻⁸⁴	1,64·10 ⁻⁷⁸	1,27·10 ⁻⁶⁶	7,89·10 ⁻⁶⁷	5,97·10 ⁻⁸²	1,07·10 ⁻⁶⁹
400	1,56·10 ⁻⁶⁶	4,92·10 ⁻⁵⁹	6,83·10 ⁻⁶¹	2,04·10 ⁻⁵⁷	1,12·10 ⁻⁴⁷	4,56·10 ⁻⁷¹	2,93·10 ⁻⁶⁶	7,82·10 ⁻⁵¹
500	1,52·10 ⁻⁵¹	2,48·10 ⁻⁴⁶	4,41·10 ⁻⁴⁷	4,80·10 ⁻⁴⁵	1,26·10 ⁻³⁶	5,80·10 ⁻⁵⁶	3,08·10 ⁻⁵¹	9,12·10 ⁻⁴⁰
600	1,42·10 ⁻⁴¹	7,25·10 ⁻³⁸	6,67·10 ⁻³⁸	8,71·10 ⁻³⁷	2,76·10 ⁻²⁹	6,99·10 ⁻⁴⁶	3,07·10 ⁻⁴¹	2,24·10 ⁻³²
700	1,80·10 ⁻³⁴	8,74·10 ⁻³²	2,29·10 ⁻³¹	7,02·10 ⁻³¹	4,58·10 ⁻²⁴	1,12·10 ⁻³⁸	4,14·10 ⁻³⁴	4,34·10 ⁻²⁷
800	3,71·10 ⁻²⁹	3,13·10 ⁻²⁷	1,77·10 ⁻²⁶	1,91·10 ⁻²⁶	3,62·10 ⁻²⁰	2,91·10 ⁻²⁸	9,04·10 ⁻²⁹	4,04·10 ⁻²³
900	4,93·10 ⁻²⁵	1,10·10 ⁻²³	1,09·10 ⁻²³	5,42·10 ⁻²³	3,78·10 ⁻¹⁷	4,75·10 ⁻²⁹	1,26·10 ⁻²⁴	4,97·10 ⁻²⁰
1000	9,61·10 ⁻²²	7,60·10 ⁻²¹	1,14·10 ⁻¹⁹	3,15·10 ⁻²⁰	9,54·10 ⁻¹⁵	1,12·10 ⁻²⁵	2,57·10 ⁻²¹	1,48·10 ⁻¹⁷
1100	4,64·10 ⁻¹⁹	1,61·10 ⁻¹⁸	3,30·10 ⁻¹⁷	5,79·10 ⁻¹⁸	8,65·10 ⁻¹³	6,47·10 ⁻²³	1,31·10 ⁻¹⁸	1,57·10 ⁻¹⁵
1200	7,89·10 ⁻¹⁷	1,40·10 ⁻¹⁶	3,65·10 ⁻¹⁵	4,49·10 ⁻¹⁶	3,63·10 ⁻¹¹	1,30·10 ⁻²⁰	2,34·10 ⁻¹⁶	7,61·10 ⁻¹⁴
1300	6,01·10 ⁻¹⁵	6,15·10 ⁻¹⁵	1,93·10 ⁻¹³	1,78·10 ⁻¹⁴	8,43·10 ⁻¹⁰	1,16·10 ⁻¹⁸	1,86·10 ⁻¹⁴	2,04·10 ⁻¹²
1400	2,44·10 ⁻¹³	1,58·10 ⁻¹³	5,73·10 ⁻¹²	4,20·10 ⁻¹³	1,23·10 ⁻⁸	5,48·10 ⁻¹⁷	7,90·10 ⁻¹³	3,40·10 ⁻¹¹

1500	5,97·10 ⁻¹²	2,63·10 ⁻¹²	1,07·10 ⁻¹⁰	6,51·10 ⁻¹²	1,25·10 ⁻⁷	1,55·10 ⁻¹⁵	2,03·10 ⁻¹¹	3,89·10 ⁻¹²
1600	9,63·10 ⁻¹¹	3,09·10 ⁻¹¹	1,37·10 ⁻⁹	7,17·10 ⁻¹¹	9,33·10 ⁻⁷	2,89·10 ⁻¹⁴	3,45·10 ⁻¹⁰	3,28·10 ⁻⁹
1700	1,13·10 ⁻⁹	2,73·10 ⁻¹⁰	1,29·10 ⁻⁸	5,97·10 ⁻¹⁰	5,47·10 ⁻⁶	3,84·10 ⁻¹³	4,18·10 ⁻⁹	2,15·10 ⁻⁸
1800	9,96·10 ⁻⁹	1,89·10 ⁻⁹	9,40·10 ⁻⁸	3,93·10 ⁻⁹	2,61·10 ⁻⁵	3,83·10 ⁻¹²	3,84·10 ⁻⁸	1,14·10 ⁻⁷
1900	6,92·10 ⁻⁸	1,08·10 ⁻⁸	5,52·10 ⁻⁷	2,13·10 ⁻⁸	1,05·10 ⁻⁴	3,01·10 ⁻¹¹	2,78·10 ⁻⁷	5,07·10 ⁻⁷
2000	3,94·10 ⁻⁷	5,10·10 ⁻⁸	2,70·10 ⁻⁶	9,73·10 ⁻⁸	3,65·10 ⁻⁴	1,93·10 ⁻¹⁰	1,64·10 ⁻⁶	1,94·10 ⁻⁶
2100	1,89·10 ⁻⁶	2,10·10 ⁻⁷	1,13·10 ⁻⁵	3,85·10 ⁻⁷	1,12·10 ⁻³	1,04·10 ⁻⁹	8,19·10 ⁻⁶	6,52·10 ⁻⁶
2200	7,83·10 ⁻⁶	7,58·10 ⁻⁷	4,11·10 ⁻⁵	1,35·10 ⁻⁶	3,07·10 ⁻³	4,84·10 ⁻⁹	3,52·10 ⁻⁶	1,96·10 ⁻⁵
2300	2,85·10 ⁻⁵	2,45·10 ⁻⁶	1,34·10 ⁻⁴	4,23·10 ⁻⁶	6,71·10 ⁻³	1,97·10 ⁻⁸	1,33·10 ⁻⁴	5,35·10 ⁻⁵
2400	9,29·10 ⁻⁵	7,20·10 ⁻⁶	3,92·10 ⁻⁴	1,21·10 ⁻⁵	1,37·10 ⁻²	7,18·10 ⁻⁸	4,47·10 ⁻⁴	1,34·10 ⁻¹
2500	2,74·10 ⁻⁴	1,94·10 ⁻⁵	1,05·10 ⁻³	3,18·10 ⁻⁵	2,61·10 ⁻²	2,37·10 ⁻⁷	1,36·10 ⁻³	3,12·10 ⁻⁴
2600	7,42·10 ⁻⁴	4,86·10 ⁻⁵	2,60·10 ⁻³	7,76·10 ⁻⁵	4,73·10 ⁻²	7,15·10 ⁻⁷	3,80·10 ⁻³	6,81·10 ⁻⁴
2700	1,86·10 ⁻³	1,14·10 ⁻⁴	5,99·10 ⁻³	1,77·10 ⁻⁴	8,15·10 ⁻²	2,06·10 ⁻⁶	9,79·10 ⁻³	1,40·10 ⁻³
2800	4,36·10 ⁻³	2,50·10 ⁻⁴	1,20·10 ⁻²	3,83·10 ⁻⁴	1,34·10 ⁻¹	5,21·10 ⁻⁶	2,36·10 ⁻²	2,73·10 ⁻³
2900	9,15·10 ⁻³	5,22·10 ⁻⁴	2,22·10 ⁻²	7,83·10 ⁻⁴	2,13·10 ⁻¹	4,28·10 ⁻⁵	5,33·10 ⁻²	5,09·10 ⁻³
3000	1,70·10 ⁻²	1,04·10 ⁻³	3,91·10 ⁻²	1,53·10 ⁻³	3,27·10 ⁻¹	2,96·10 ⁻⁵	1,14·10 ⁻¹	9,11·10 ⁻³

*) По последним данным [32] для BaOlg p (атм) = -22 610/T + 7,90. В продуктах испарения обнаружены небольшие количества Ba₂O₂ и Ba₂O (2 и 0,3%) по отношению к BaO при 1800 °К. При давлении O₂ ~ 2·10⁻³ атм испарение Ba₂O прекращалось. Наблюдавшиеся в [32] ионы Ва⁺ образовались в самом масс-спектрометре.

где K_O и K_{O_2} — константы равновесия для соответствующих реакций, p_e — давление электронного газа, которое определяется работой выхода оксида и температурой.

Если оксид находится в равновесии с вакуумом, так что с поверхности испаряются металл и кислород, а на поверхность ничего не попадает, то оксид должен прийти в некоторое динамическое равновесие с вакуумом, при котором скорость испарения металла (*атом/сек*) с единицы поверхности должна равняться скорости испарения кислорода. Чтобы выразить скорости испарения через равновесные термодинамические давления, рассмотрим некоторую полость в оксиде. В этом случае скорость сублимации равняется потоку частиц из газа на поверхность оксида (при коэффициенте аккомодации, равном единице). Поток v_i частиц на единицу поверхности за 1 сек равен

$$v_i = \frac{1}{4} n_i \bar{v}_i = n_i \sqrt{\frac{kT}{2\pi M_i}} \rightarrow \frac{p_i}{\sqrt{2\pi M_i kT}}, \quad (2.3.3)$$

где n_i и p_i — концентрация и давление молекул с массой M_i .

Формула (2.3.3) связывает термодинамически равновесные парциальные давления со скоростями сублимации компонент твердой фазы. Нам нужно теперь найти такие парциальные давления в полости, совместимые с условиями термодинамического равновесия, при которых скорость слета атомов металла равна общей скорости слета атомов кислорода с учетом молекулярного и ионного кислорода*). При этом термодинамически равновесное состояние твердой фазы будет идентично динамически равновесному состоянию твердой фазы с вакуумом.

Рассмотрим в качестве примера, что и в каком количестве испаряется с поверхности BaO в вакуум при температуре 1400°K. Равновесное давление паров BaO согласно таблице 2.4 равно $1,23 \cdot 10^{-8}$ атм = $0,935 \cdot 10^{-5}$ тор, а $v_{BaO} = 7 \cdot 10^{14}$ молекул/см²·сек, т. е. за 1 сек с поверхности слетает приблизительно 1 монослой оксида **). Так как

*) Если электрическое поле не препятствует слету ионов O⁻.
 **) 1 монослой (при комнатной температуре) содержит $6,54 \times 10^{14}$ молекул BaO на 1см².

из таблицы 2.4 $K_p/p_{\text{мо}} \ll 1$ для BaO, то основными продуктами сублимации окиси бария являются молекулы.

При динамическом равновесии

$$v_{\text{Ba}} = v_{\text{O}} + 2v_{\text{O}_2} + v_{\text{O}^-}. \quad (2.3.4)$$

Из (2.3.3) и (2.3.4) имеем

$$p_{\text{Ba}} M_{\text{Ba}}^{-1/2} = M_{\text{O}}^{-1/2} (p_{\text{O}} + \sqrt{2} p_{\text{O}_2} + p_{\text{O}^-}). \quad (2.3.5)$$

В (2.3.5) можно выразить все величины, например, через p_{O} с помощью констант равновесия. Получим

$$\frac{K_{\text{BaO}} p_{\text{BaO}}}{p_{\text{O}}} = \left(\frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{O}}} \right)^{1/2} \left(p_{\text{O}} + \frac{p_{\text{O}}^2}{\sqrt{2} K_{\text{O}_2}} + \frac{p_{\text{O}} p_e}{K_{\text{O}^-}} \right). \quad (2.3.6)$$

Так как работа выхода оксида при 1400°K порядка 2,1 эв, а сродство атома кислорода к электрону равно 1,45 эв*), концентрация ионов кислорода мала по сравнению с концентрацией атомов, и последним слагаемым можно пренебречь.

Решая (2.3.6), получаем в нашем случае ($K_{\text{O}_2} = 8,84 \times 10^{-13}$ атм), $p_{\text{O}} = 3,80 \cdot 10^{-13}$ атм, $p_{\text{O}_2} = 1,76 \cdot 10^{-13}$ атм, $p_{\text{Ba}} = 1,71 \cdot 10^{-12}$ атм. Отсюда скорость слета бария равна 10^{11} атом/см²·сек. Таким образом, BaO при высоких температурах слетает главным образом в виде молекул. Аналогичные расчеты показывают, что SrO и CaO испаряются со значительной диссоциацией. При толщине слоя окисла 1 мкм и слете 10^{11} атом/см²·сек в объеме должны были бы возникнуть за 1 сек вакансии с концентрацией 10^{15} см⁻³, если бы одновременно не слетало бы столько же атомов кислорода.

При нагревании окисла поверхность его быстро приходит в динамическое равновесие с вакуумом. Время, за которое весь слой оксида приходит в стационарное состояние, регулируется скоростью диффузии вакансий с поверхности вглубь кристалла.

*) По другим данным [7] сродство атома кислорода к электрону равно ~ 2 эв. В этом случае доля ионов O⁻ в общем количестве слетающего кислорода должна быть заметной.

§ 4. Структура оксидного покрытия катодов

В настоящее время в технике в основном применяются двойной эквимольный барий-стронциевый оксид, или тройной оксид, содержащий 10—15 молярных процентов CaO. Окислы получают прямо на катоде лампы при разложении (пиролизе) соответствующих карбонатов [12]. Во многих работах рассматривается влияние температуры и режима осаждения карбонатов на величину и форму зерен карбонатов. Однако рентгеновские исследования [13], а также эксперименты по определению поверхностной адсорбции [14] показывают, что большие зерна карбонатов, наблюдаемые под микроскопом, являются не отдельными кристаллами, а конгломератами.

По мнению некоторых авторов, при быстром разложении облегчается последующая активация покрытия. Поэтому разложение карбонатов стараются вести довольно быстро. Максимальная скорость выделения CO_2 получается [14] приблизительно при 800—900°C. Затем оксид дополнительно обезгаживается при температуре около 1100°C в течение нескольких минут. При изготовлении разных ламп режимы разложения и обезгаживания различны, однако, в конечном счете, работа выхода получается примерно одинаковой. Известно лишь, что при увеличении толщины и плотности слоя, а также размеров зерен карбоната нужно увеличивать и время обезгаживания.

Процесс образования и роста кристаллов окисла исследовался рентгеновскими методами Эйзенштейном [15]. По его данным, при разложении карбонатов при температуре свыше 800°C образуется твердый раствор (BaSr)O.

Это согласуется с данными Г. В. Турковой и др. [16], определявших теплоту образования твердых растворов (BaSr)O. Затрата энергии ΔH на образование твердого раствора оказалась небольшой, например, для эквимольного оксида равной 2,20 ккал/моль при комнатной температуре*). Область существования однофазных твердых раст-

*) Увеличение энтропии ΔS при образовании бинарного эквимольного твердого раствора равно $R \ln 2$ на моль [4], где $R = 1,99$ ккал/град·моль — газовая постоянная. Изменение свободной энергии при образовании твердого раствора $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$. Отсюда получаем, что эквимольный твердый раствор термодина-

поров в системе $BaO - SrO - CaO$ при температуре прокаливания $1100^\circ C$, по данным рентгеноструктурного анализа [16a], приведена на рис. 2.1. Видно, что BaO и SrO , а также SrO и CaO образуют непрерывный ряд твердых растворов, а растворимость BaO в CaO и CaO в BaO незначительна.

Размеры зерен оксида определяются в основном максимальной температурой, до которой покрытие прогревалось в процессе изготовления катода, и почти не зависят от времени нагрева [17]. Размер зерен оксида не зависит от размера кристаллов карбоната; видимо, при больших скоростях разложения карбонатов возникает сразу много зародышей кристаллов оксида.

Твердые растворы окислов образуются и в тех случаях, когда покрытие изготовляется не из двойного (тройного) карбоната, а из смеси отдельных карбонатов [12,15].

Рост кристаллов тройного оксида исследовал Райт [13]. Он обнаружил, что при температуре ниже $1030^\circ C$ из тройного карбоната, содержащего (в молярных процентах) $47,5\% BaO$, $46\% SrO$ и $6,5\% CaO$, образуются две фазы окислов: твердый раствор $(BaSr)O$ и твердый раствор $(SrCa)O$. При нагревании выше $1030^\circ C$ образуется одна фаза тройного оксида и происходит быстрый рост кристаллов. На рис. 2.2 показана зависимость среднего размера a кристаллов от максимальной температуры прогрева покрытия.

мически устойчив при температурах больших, чем $1500^\circ K$. При охлаждении до низкой температуры твердый раствор становится термодинамически неустойчивым, но и скорость распада становится очень малой.

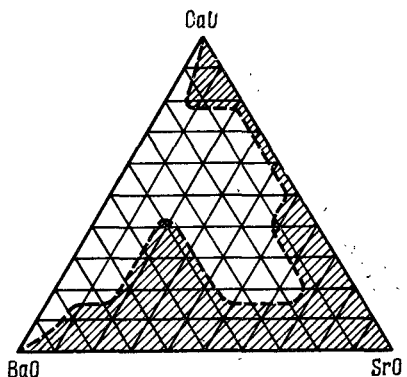


Рис. 2.1. Область существования однородных твердых растворов в системе $BaO - SrO - CaO$ (заштрихована) [16a].

Под стереомикроскопом хорошо видно, что оксидное покрытие представляет собой очень рыхлую массу, образованную лежащими друг на друге зернами и лабиринтом пор между ними. Зерна не спекаются друг с другом, так что контакты между ними значительно меньше, чем сечение зерен. Эти наблюдения хорошо согласуются с очень низкой теплопроводностью оксидного покрытия

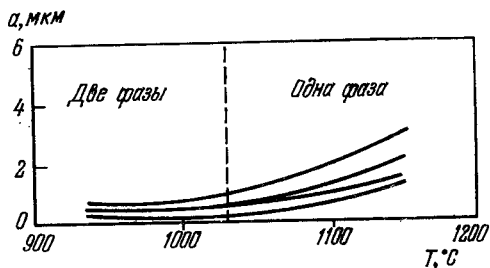


Рис. 2.2. Зависимость размеров a кристаллов тройных оксидов от температуры обезгаживания [13].

[19]. Как и следовало ожидать, кристаллики чистых оксидов при тех же температурах получаются большими, чем кристаллики твердых растворов [17]. Так, при прогреве до 900°C получаются кристаллы BaO размером 4 мкм [13], тогда как размеры кристаллов (BaSr)O получаются при этом меньше $0,5\text{ мкм}$.

Окончательная плотность оксидного слоя мало зависит от режима разложения карбонатов и в основном определяется способом нанесения и плотностью карбонатов. Наиболее рыхлые покрытия (с пористостью до 80—85%) получаются пульверизацией. Более плотные покрытия (пористость 60—70%) получаются при нанесении карбонатов катафорезом. В последние годы разработаны специальные методы нанесения карбонатов на керн (центрифугирование, прессование и др.), обеспечивающие получение наиболее плотных покрытий. Усадка слоя при разложении карбонатов и спекании обычно составляет 15—30%. Эффективная поверхность зерен оксида измерялась по адсорбции; она оказалась в 15—50 раз больше геометри-

ческой поверхности оксида при обычной толщине покрытия [20].

Распределение плотности оксидного покрытия по толщине измеряли Якимов и Шерстнев [21]. Они приготавливали карбонаты с добавкой радиоактивного Ba^{140} или

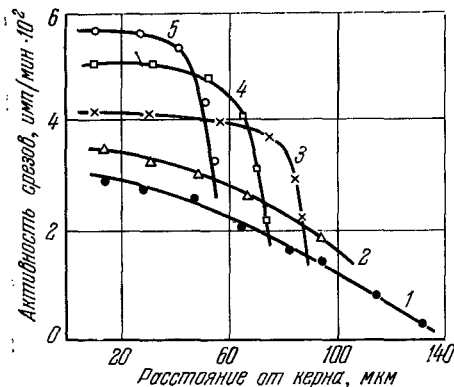


Рис. 2.3. Распределение плотности опрессованных покрытий по толщине покрытия [21]:

1 — вес $t = 13$ мг/см² не опрессовано; 2 — $t = 12,5$ мг/см², $p = 40$ кг/мм², 3 — $t = 14,5$ мг/см², $p = 80$ кг/мм²; 4 — $t = 13,8$ мг/см², $p = 180$ кг/мм²; 5 — $t = 18,5$ мг/см², $p = 280$ кг/мм².

Sr^{89} . Карбонаты наносились пульверизацией, а затем опрессовывались под давлением. После этого карбонаты пропитывались расплавленным парафином и разрезались микротомом на слои толщиной 5 мкм. Зависимость плотности (активности срезов) от приложенного давления показана на рис. 2.3, из которого видно, что прессование делает слой карбоната значительно более однородным по плотности.

Зависимость эмиссии от состава твердых растворов исследовал Губер [12] и более подробно Грей [22]. На рис. 2.4 показана зависимость плотности тока эмиссии в импульсе при температуре 1000°K от состава оксида [22]. Видно, что с точки зрения эмиссии наилучшим является оксид, содержащий 47% BaO, 43% SrO и 10% CaO (молекулярные проценты). Следует отметить, что 10% CaO примерно соответствуют предельной растворимости CaO в (BaSr)O.

При работе оксидного катода состав поверхностного слоя

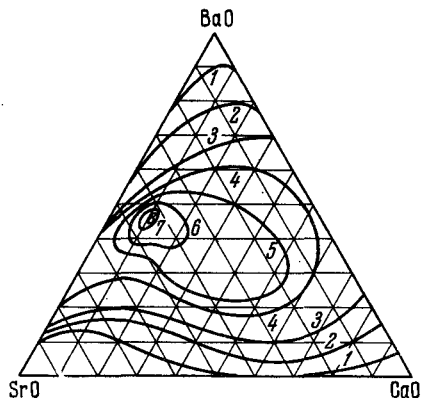


Рис. 2.4. Эмиссионная способность оксидов разного состава; цифры около кривых показывают величину импульсного тока (a/cm^2) при $1000^\circ K$ [22].

покрытия меняется: с поверхности слетает главным образом BaO и происходит обогащение наружного эмиттирующего слоя окисью стронция. На рис. 2.5 показаны кривые зависимости состава оксида от расстояния от поверхности для различных сроков службы покрытия при температуре $875^\circ C$, полученные Эйзенштейном [15] рентгеновскими методами для эквимольарного барий-стронциевого оксида. Из рис. 2.5 видно, что некоторое обогащение

поверхности окисью стронция наблюдается еще до

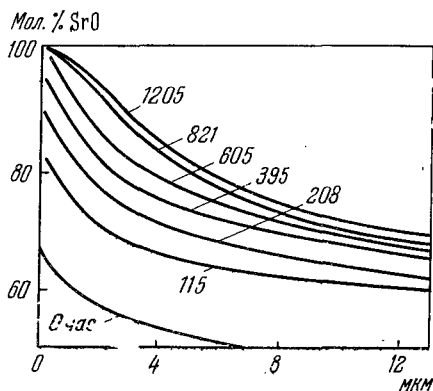


Рис. 2.5. Изменение состава оксида с расстоянием от поверхности и со сроком службы.

срока службы в процессе разложения карбонатов и активации оксида. Испарение BaO с поверхности не ведет сразу

к сильному уменьшению эмиссии. Оно частично компенсируется диффузией BaO из внутренних слоев, кроме того, в эмиссии участвуют не только самые внешние зерна оксида — значительная часть тока эмиссии идет из пор и, следовательно, с внутренних зерен оксида. Наконец, как видно из рис. 2.4, обогащение оксида окисью стронция вплоть до 80% относительно слабо влияет на ток эмиссии.

Возможно, одной из причин применения тройного карбоната является и то, что при слете BaO на поверхности катода образуется твердый раствор $(CaSr)O$, обладающий меньшей работой выхода, чем чистый SrO.

§ 5. Получение монокристаллов окислов

Основной причиной, почему окислы щелочноземельных металлов исследовались меньше, чем щелочногалогидные соединения, является сложность получения монокристаллов окислов. Эта сложность связана, во-первых, с очень высокой температурой плавления материалов и, во-вторых, с их большой химической активностью вблизи точки плавления.

Первые монокристаллы BaO для физических экспериментов были получены Спроулом с сотрудниками [24,25] методом выращивания из газовой фазы (рис. 2.6). Осаждение окиси производилось на специальной монокристаллической затравке из MgO (или BaO), помещенной внутрь полости со стенками из прессованной BaO. Все разогревалось до температуры $1400^{\circ}C$ с помощью молибденовых подогревателей, при этом затравка имела температуру на 20° ниже, чем боковые стенки полости. Рост кристаллика толщиной 0,5—1 мм продолжался 10—20 час.

Окись бария быстро разлагается в присутствии влаги, поэтому вся работа с кристаллами производилась в специально осушенной атмосфере.

В последнее время кристаллы BaO и SrO получают по методу Вернеля при помощи плазменной горелки [26] (рис. 2.7). Размельченная окись в токе инертного газа через питательную трубку поступает в факел плазменной горелки. Здесь частицы плавятся, а затем снова кристаллизуются на вращающейся затравке. Таким образом,

удается достичь скорости роста 2—5 см/час. Разориентация отдельных зерен слитка не превышает 1°.

Делались усиленные попытки получить монокристаллы окислов и из расплава; для этого [27] стержень SrO нагревался пропусканием через него электрического тока,

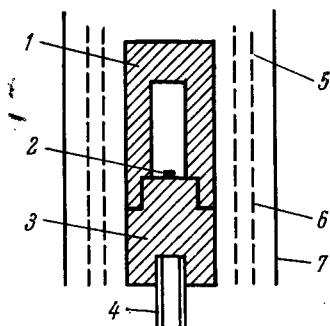


Рис. 2.6. Прибор для выращивания монокристаллов окиси бария [25]:

1 и 3 — окись бария, 2 — затравка, 4 — кварцевая подставка, 5 и 6 — верхний и нижний Mo-нагреватели, 7 — Mo-тепловой экран.

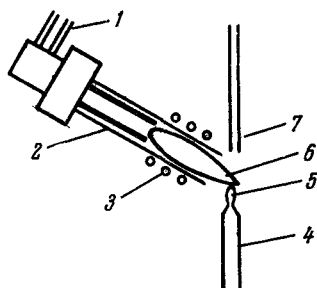


Рис. 2.7. Схема выращивания кристаллов при помощи пламенной горелки [26]:

1 — подвод газа, 2 — кварцевая трубка, 3 — охлаждаемая катушка, 4 — подложка из ZrO_2 , 5 — растущий кристалл, 6 — плазма, 7 — трубка для подачи материала (порошка).

величина которого подбиралась таким образом, чтобы плавилась только внутренняя часть стержня, а наружная оболочка оставалась твердой. Чтобы сделать SrO проводящим, стержень предварительно нагревался специальными графитовыми подогревателями. В [28] расплав CaO получался нагреванием в дуге между графитовыми электродами. Затем расплав медленно охлаждается, и из образующегося слитка удается выколоть небольшие монокристаллы для исследований. Маленькие кристаллики BaO удается получить разложением $Ba(OH)_2$ при температуре 500—550° С [29], а также осаждением из раствора BaO в металлическом барии [30].

ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

§ 1. Механика и статистика свободных электронов

Чтобы понять, от чего зависит эмиссия электронов в вакуум, нужно представить себе, как движутся электроны в твердом теле. Движение (динамика) электронов в кристалле определяется уравнениями квантовой механики. Уравнение Шредингера для одного электрона во внешнем поле с потенциалом $U(\mathbf{r})$ имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + U(\mathbf{r}) \psi. \quad (3.1.1)$$

При помощи подстановки $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$ оно приводится к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) + (U - E) \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.1.2)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона, m_0 — его масса, E — энергия. Рассмотрим сначала свободный электрон ($U(\mathbf{r}) = 0$). Решение уравнения (3.1.2) для свободного электрона имеет вид плоской волны

$$\psi(\mathbf{r}) = B e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (3.1.3)$$

где B — некоторая постоянная, \mathbf{k} — волновой вектор электрона, $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Подставляя $\psi(\mathbf{r})$ в (3.1.2), находим, что для свободного электрона энергия связана с волновым вектором соотношением

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (3.1.4)$$

Полная волновая функция представляет собой бегущую волну

$$\psi(\mathbf{r}, t) = B \exp \left\{ i \left[\mathbf{k}\mathbf{r} - \frac{E(k)}{\hbar} t \right] \right\}, \quad (3.1.5)$$

причем вероятность обнаружить электрон в данном объеме dV пропорциональна квадрату модуля комплексной волновой функции

$$dW \propto |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV. \quad (3.1.6)$$

Из (3.1.6) видно, что плоская волна (3.1.5) не локализована в пространстве, так как $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ не зависит от \mathbf{r} . Чтобы локализовать электрон, нужно рассмотреть волновой пакет, образованный суперпозицией (суммой) волновых функций с близкими \mathbf{k}

$$\psi(\mathbf{r}, t) = B \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \alpha(\mathbf{k}) \exp \{ i [(\mathbf{k}\mathbf{r}) - \omega(k)t] \} d\mathbf{r}, \quad (3.1.7)$$

где $\omega(k) = E(k)/\hbar$. Нетрудно показать, что центр волнового пакета движется в пространстве со скоростью

$$\mathbf{v} = \text{grad}_{\mathbf{k}} \omega. \quad (3.1.8)$$

В теории волнового движения эта скорость называется групповой скоростью волны. Подставляя значение энергии в (3.1.8), находим, что скорость свободного электрона связана с волновым вектором уравнением

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_0}, \quad (3.1.9)$$

а импульс электрона $\mathbf{d} = \hbar \mathbf{k}$.

Для свободного электрона из (3.1.9) получаем $E = \frac{1}{2} m_0 v^2$, как и должно быть. Постоянная интегрирования B определяется из условия, что полная вероятность

встретить электрон во всем пространстве должна равняться единице. Для расчетов, однако, оказывается удобным ограничить область, занимаемую волновой функцией, некоторым конечным объемом V_0 . Очевидно, это можно сделать, если выбрать V_0 таким образом, чтобы он был достаточно большим, во много раз больше области локализации волнового пакета. Теперь, когда объем выбран конечным, нужно наложить граничные условия на волновую функцию. Поскольку размеры системы значительно больше области локализации волнового пакета, выбор граничных условий не должен ни на чем сказываться. Удобно выбрать граничные условия в периодической форме, т. е. потребовать, чтобы на границах куба волновая функция была одинаковой. Это будет, если

$$k_x L = 2\pi\nu_x, \quad k_y L = 2\pi\nu_y, \quad k_z L = 2\pi\nu_z, \quad (3.1.10)$$

где ν_x, ν_y, ν_z — целые числа (положительные и отрицательные).

Таким образом, вместо непрерывного ряда значений волновых чисел \mathbf{k} и энергий $E(\mathbf{k})$ мы и в случае свободного электрона переходим к квантованным (дискретным) значениям волнового числа $\mathbf{k}(k_x, k_y, k_z)$ и энергии E . При этом выборе граничных условий постоянная интегрирования

$$B = \frac{1}{\sqrt{V_0}}.$$

Так как значения \mathbf{k} расположены очень густо, то при вычислении суммы по \mathbf{k} заменяют интегралами, однако в статистике часто удобнее сначала оперировать с дискретными уровнями.

Усложним несколько задачу. Предположим, что в объеме V_0 находится N электронов. Эти электроны взаимодействуют между собой кулоновскими силами отталкивания. Строго говоря, мы должны будем сейчас решать уже многоэлектронное уравнение Шредингера. Движения электронов теперь не будут свободными, независимыми друг от друга, а будут скоррелированными. Чтобы упростить задачу, обычно взаимодействие одного электрона со всеми другими заменяют взаимодействием с некоторой средней

плотностью заряда, которая в реальных физических задачах обычно компенсируется зарядом положительных ионов. Не следует, однако, думать, что, поскольку заряды скомпенсированы и взаимодействие в среднем равно нулю, ничего не изменилось. Нужно вспомнить, что согласно принципу Паули каждый уровень может быть занят не более чем двумя электронами с противоположными спинами. Таким образом, даже при абсолютном нуле при наименьшей энергии системы все электроны не могут перейти на нулевой уровень — они заполняют нижние уровни до некоторой границы.

При повышении температуры часть электронов начинает переходить на более высокие уровни. Вероятность того, что уровень заполнен, будет характеризоваться некоторой функцией распределения. В квантовой статистике показывается, что вероятность заполнения уровня с энергией E для частиц, подчиняющихся запрету Паули, при температуре T в состоянии термодинамического равновесия

$$f_0 = \frac{1}{\exp \frac{E - \mu}{kT} + 1}. \quad (3.1.11)$$

Если $T \rightarrow 0$, то $f_0 = 1$ при $E < \mu$ и резко обрывается до нуля при $E > \mu$. С ростом температуры край функции распределения становится размытым. При отрицательных*) μ электронный газ становится невырожденным, так как вероятность заполнения уровней мала, запрет Паули фактически не сказывается и электроны распределены по классической статистике Максвелла — Больцмана

$$f_0 \approx e^{\mu/kT} e^{-E/kT}. \quad (3.1.12)$$

Можно показать, что величина μ , общая для всех электронов тела, является не чем иным, как химическим потенциалом электронов (см. формулу (2.2.9)). Она определяется

*) В (3.1.11) нужно μ и E отсчитывать от одного уровня. Отрицательные μ означают, что уровень μ лежит ниже уровня энергии, принятого за нуль.

концентрацией электронов

$$N = \sum_{\mathbf{k}} f_0(E) g_{\mathbf{k}}, \quad (3.1.13)$$

где N — общее количество электронов, $g_{\mathbf{k}}$ — количество состояний с данным значением \mathbf{k} .

Из (3.1.10) следует, что количество состояний dg в объеме $dk_x dk_y dk_z$ равно (с учетом спина электронов)

$$dg = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 dk_x dk_y dk_z = V_0 \frac{2}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z, \quad (3.1.14)$$

где V_0 , как и выше, объем системы.

Из (3.1.13) получаем, что плотность электронного газа

$$n = \frac{N}{V_0} \frac{2}{(2\pi)^3} \int f_0(k) dk_x dk_y dk_z. \quad (3.1.15)$$

В случае невырожденного электронного газа (3.1.15) с учетом (3.1.4) дает

$$n = N_c e^{E_c/kT}, \quad (3.1.16)$$

где $N_c = 2 \left(\frac{m_0 kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2}$ — плотность состояний для свободных электронов, что совпадает с (2.2.11).

В выражение (3.1.16) для плотности электронов, как и следовало ожидать, вспомогательный нормировочный объем V_0 не вошел. В случае вырожденного электронного газа при $T \rightarrow 0$ (3.1.15) дает

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m_0} (6\pi^2 n)^{2/3}. \quad (3.1.17)$$

Можно показать, что с ростом температуры μ почти не меняется, пока $kT \ll \mu$.

§ 2. Основные представления зонной теории кристаллов

В кристаллических твердых телах ядра атомов образуют правильную периодическую решетку. Внутренние электроны локализуются вблизи ядер; их волновые функции почти не меняются при образовании из атомов кристаллов.

Силы связи создаются за счет взаимодействия и перераспределения внешних (валентных) электронов. Если валентные электроны переходят от одного атома к другому и при этом образуются устойчивые электронные конфигурации с заполненными оболочками, то такие кристаллы называются ионными. Лучше других изучены ионные кристаллы щелочногалоидных соединений. Ионными кристаллами являются и окислы щелочноземельных металлов — BaO , SrO , CaO , MgO . Если связи образуются не за счет перераспределения электронов между атомами, а вследствие изменения конфигурации волновых функций валентных электронов, то такие кристаллы называются ковалентными. Примерами ковалентных кристаллов являются германий, кремний, алмаз. Могут быть еще промежуточные типы связи (частично ионные, частично ковалентные). Большую отдельную группу кристаллов представляют металлы, которые более подробно рассматриваются дальше.

Плотность электронов в твердом теле очень велика. Взаимодействие между отдельными электронами отнюдь не является слабым. Однако очень важные результаты можно получить в так называемом одноэлектронном приближении: если считать, что каждый электрон движется в поле ионов, а валентные электроны представить размазанными с некоторой плотностью, не постоянной, но, конечно, периодической, поскольку все свойства кристалла должны повторяться от одной элементарной ячейки к другой. В этом приближении задача сводится к рассмотрению уравнения Шредингера (3.1.1), в котором потенциальная энергия электронов $U(\mathbf{r})$ меняется периодически. Вычисление потенциала $U(\mathbf{r})$, а также решение трехмерного уравнения Шредингера требуют довольно сложных математических приемов. К счастью, ряд важных качественных выводов можно сделать, не решая уравнения (3.1.1). Как и для свободного электрона, решение (3.1.1) можно представить в виде бегущих волн, но не с равномерной плотностью заряда, а модулированных с периодом решетки

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp \left\{ i \left[\mathbf{k}\mathbf{r} - \frac{E(\mathbf{k})}{\hbar} t \right] \right\}, \quad (3.2.1)$$

где $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция, \mathbf{k} — волновой век-

тор. Волновая функция в формуле (3.2.1) называется блоховской волновой функцией.

Как и для свободных электронов, можно составить волновые пакеты из (3.2.1) и показать, что электроны движутся с групповой скоростью

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E. \quad (3.2.2)$$

Очень важно, что, как следует из (3.2.2), электрон не сталкивается с каждым атомом, а движется по идеальному кристаллу, не рассеиваясь. Можно представить это так, как будто в идеальном кристалле, рассеянные волны гасят друг друга по всем направлениям, кроме направления распространения волны. Это свойство периодических структур присуще не только электронным, но также акустическим и электромагнитным волнам и широко используется в технике СВЧ, например в гофрированных волноводах и других замедляющих устройствах лампы бегущей волны.

Значения \mathbf{k} можно также проквантовать (условно) при помощи периодически граничных условий, если выбрать L_x, L_y, L_z кратными периоду решетки a , т. е. равными aM . В случае простой кубической решетки

$$k_x = \frac{2\pi v_x}{aM}, \quad k_y = \frac{2\pi v_y}{aM}, \quad k_z = \frac{2\pi v_z}{aM}, \quad (3.2.3)$$

где v_i — целые положительные и отрицательные числа.

Поскольку в (3.2.1) $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — некоторая периодическая функция, можно ограничить область изменения \mathbf{k} значениями $v_x, v_y, v_z = 0, 1, 2, \dots, M$. Большие значения v приведут к появлению множителя $\exp i \frac{2\pi}{a} x$, изменяющегося с периодом постоянной решетки a , который можно включить в периодическую часть блоховской функции $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Можно, конечно, выбрать значения v по-другому: $v_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm M/2$. В обоих случаях область изменения \mathbf{k} будет конечна. В случае простого кубического кристалла это может быть куб с центром в $\mathbf{k} = 0$ и сторонами $2\pi/a$. В случае более сложных решеток получаются более сложные многогранники, ограничивающие область изменения \mathbf{k} . Они называются зонами Бриллюэна. При ограниче-

нии области изменения k зоной Бриллюэна можно допустить, что периодическая часть блоховской функции $U_k(\mathbf{r})$ является многозначной функцией, разные функции обозначаются $U_{nk}(\mathbf{r})$, где n — номер ветви многозначной функции (номер зоны). Соответственно получим разные функции для энергии $E_n(k)$. Как показывают расчеты и эксперименты, вид поверхности $E_n(k) = \text{const}$ может быть сложной в реальных кристаллах. В соответствии с запретом Паули на каждом уровне может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. При абсолютном нуле это будут уровни с самой низкой энергией $E_n(k)$. Если форма кривой $E_n(k)$ такова, что при этом электроны заполняют какую-то зону полностью, а другие зоны будут свободны и отделены от заполненной зоны некоторой энергетической щелью — областью энергии, где нет уровней, т. е. нет значений $E_n(k)$, то такой кристалл будет изолятором (полупроводником). Так как в заполненной зоне электроны с волновыми векторами $+k$ и $-k$ имеют равные и противоположно направленные скорости, суммарный ток в заполненной зоне равен нулю. Верхняя полностью заполненная зона называется валентной зоной, нижшая из свободных зон называется зоной проводимости. Заполненная валентная зона не может проводить ток во внешнем электрическом поле, так как распределение электронов по уровням не может измениться вследствие запрета Паули.

Если под действием света или тепловых колебаний решетки какой-то электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, то возникает сразу два носителя тока: «свободный» электрон и дырка в валентной зоне. На свободный электрон в зоне проводимости принцип Паули фактически не действует (если свободных электронов не очень много). Поэтому электрон в зоне проводимости под действием электрического поля может менять свое состояние, переходить с одного уровня на другой (фактически уровни непрерывны). Однако электрон в кристалле не является свободным; он находится в очень сильном поле кристаллической решетки. При изменении состояния электрона (волнового числа k) меняется и волновая функция электрона, и энергия взаимодействия электрона с периодическим потенциалом. Потому-то полная энергия электрона связана с его волновым числом не простым уравнением

$E = \hbar^2 k^2 / 2m_0$, как в случае свободного электрона, а более сложным, причем, естественно, E зависит не только от абсолютной величины $|k|$, но и от его направления в пространстве.

Рассмотрим более подробно движение свободного электрона и дырки в валентной зоне под действием

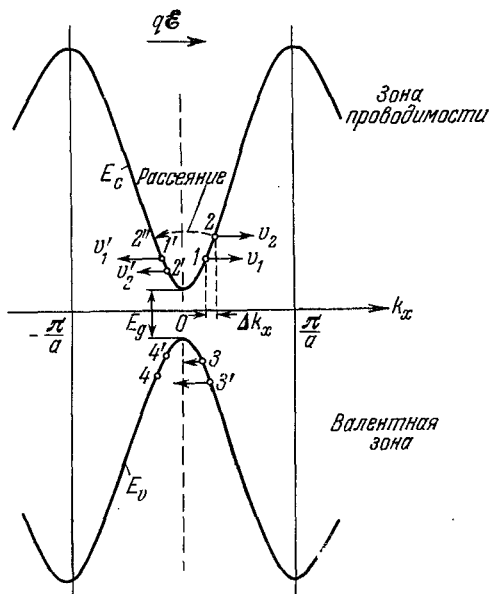


Рис. 3.1. Валентная зона и зона проводимости полупроводника.

электрического поля \mathcal{E} . На рис. 3.1 показано изменение энергии валентной зоны и зоны проводимости по некоторому направлению k_x . Рассмотрим два состояния в зоне проводимости 1 и 1' вблизи минимума энергии, симметричных относительно $k = 0$.

На рис. 3.1 видно, что скорости в этих состояниях одинаковы и противоположно направлены $\left(v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \right)$. В отсутствие электрического поля эти состояния, имеющие одинаковую энергию, с одинаковой вероятностью могут

быть заняты электронами. Поэтому результирующий ток равен нулю (возможны только флуктуации тока). Приложим к кристаллу электрическое поле \mathcal{E} . Под действием силы $q\mathcal{E}$ электроны начинают менять свое состояние. Можно показать, что величина k меняется под действием силы таким образом, что

$$\hbar \dot{k} = q\mathcal{E}. \quad (3.2.4)$$

Выражение (3.2.4) очень напоминает обычное классическое уравнение движения ($\dot{P} = F$), где P — импульс частицы, F — сила. Поэтому величина $\hbar k$ называется квазимпульсом электрона в кристалле.

За некоторое время Δt после включения поля волновой вектор всех электронов изменяется на величину

$$\Delta k_x = - \frac{q\mathcal{E}_x}{\hbar} \Delta t; \quad (3.2.5)$$

при этом электрон 1 перейдет в состояние 2, а электрон 1' в состояние 2'. Из рис. 3.1 видно, что $|v_2| > |v_2'|$, поэтому под действием электрической силы в кристалле возникает электрический ток. Нарастание тока в реальном кристалле всегда ограничено рассеянием носителей на тепловых колебаниях или дефектах. Рассеяние электрона из состояния 2 в состояние 2'' показано на рис. 3.1 пунктирной стрелкой. В стационарном состоянии электрический ток в зоне проводимости идет потому, что уровни с положительными значениями k_x заполнены в большей степени, чем уровни с отрицательными k_x .

Перейдем теперь к электронам в заполненной валентной зоне. В электрическом поле волновой вектор всех электронов меняется в соответствии с (3.2.4) с постоянной скоростью, но при этом в целом в зоне распределение электронов по уровням не меняется и ток равен нулю. Проследим за движением какого-то электрона, например 3, находящегося у верхнего края валентной зоны с $k_x > 0$. За время Δt этот электрон изменит свой волновой вектор и переместится по кривой $E(k)$ в точку 3'. Так как и в начальном состоянии 3 и в конечном состоянии 3' $v_x < 0$, электрон 3 в пространстве x, y, z создаст поток, направленный против электрической силы. Предположим теперь, что в валент-

ной зоне недостает как раз третьего электрона. Заполненная валентная зона не переносит тока, но теперь в том месте, куда должен был прийти волновой пакет, соответствующий электрону 3, его не будет; здесь будет избыточный положительный заряд. По сравнению со свободным электроном с тем же k_x , ускорение дырки направлено в другую сторону (это видно, если сравнить скорости электронов в состояниях 3 и 3'). Таким образом, валентная зона с одним недостающим электроном (дыркой) у своего верхнего края в целом ведет себя как «положительный» электрон.

Вблизи нижнего края зоны проводимости энергия является квадратичной функцией волнового вектора

$$E_c = E_{c0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}. \quad (3.2.6)$$

Отсюда скорость и квазимпульс равны

$$v_c = \frac{\hbar k}{m_c^*}, \quad P = \hbar k, \quad \hbar \dot{k} = -|q| \mathcal{E}. \quad (3.2.7)$$

Из (3.2.6) и (3.2.7) видно, что электрон у самого края зоны проводимости (пока членами более высокого порядка в (3.2.6) можно пренебречь) ведет себя как частица с некоторой массой m_c^* , которая называется эффективной массой электрона в кристалле (в общем случае m^* может быть различной по разным направлениям).

У верхнего края валентной зоны

$$E_v = E_{v0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}, \quad (3.2.8)$$

$$v_v = -\frac{\hbar k}{m_v^*}, \quad P = \hbar k, \quad \hbar \dot{k} = -|q| \mathcal{E}. \quad (3.2.9)$$

Из (3.2.8) и (3.2.9) можно заключить, что электроны у максимума валентной зоны формально ведут себя как частицы отрицательной массы, т. е. при положительном квазимпульсе они имеют отрицательную скорость и под действием электрической силы испытывают отрицательные ускорения. Можно представить себе, что такой электрон ускоряется как частица с положительной эффективной

массой (m_v^*) и положительным зарядом. Так как на самом деле нас интересует случай, когда электрон у края валентной зоны отсутствует, а дырка имеет положительный заряд, то, приписав дырке положительную эффективную массу m_v^* , мы во всех отношениях будем правильно оце-

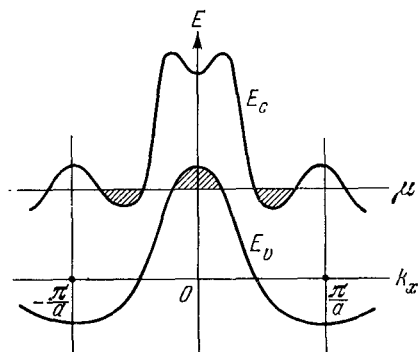


Рис. 3.2. Образование металла вследствие перекрытия валентной зоны и зоны проводимости.

нить поведение заполненной валентной зоны с одним недостающим электроном. Рассмотрим теперь еще один класс кристаллов — металлы. Металлы образуются тогда, когда нет энергетического зазора E_g (рис. 3.1) между заполненными и свободными состояниями. Это может получиться либо когда электронов меньше, чем состояний в валентной зоне (одновалентные металлы), либо когда оказывается, что нижний край зоны проводимости в какой-то области зоны Бриллюэна лежит ниже верхнего края валентной зоны (в другой области зоны Бриллюэна). В этом случае энергетически более выгодно электронам освобождать верхние уровни валентной зоны проводимости и переходить на нижние уровни зоны проводимости (рис. 3.2). Обе зоны оказываются незаполненными. Под действием электрического поля электроны металла вблизи уровня химического потенциала свободно переходят на соседние уровни, поэтому металлы являются хорошими проводниками электрического тока.

§ 3. Концентрация электронов проводимости и положение уровня Ферми в полупроводниках

В полупроводниках наряду с электронами, которые описываются бегущими волнами, могут существовать электроны, локализованные около какой-то примеси или дефекта. Волновая функция такого электрона ограничена

некоторой областью кристалла вблизи дефекта. Пусть, например, в узле кристалла германия (валентность 4) находится атом фосфора. Атом фосфора имеет пять валентных электронов, из них четыре идут на образование связей с соседними атомами германия, а один остается лишним. Этот пятый электрон притягивается к узлу, в котором сидит фосфор, кулоновскими силами притяжения. С точки зрения квантовой механики такая система аналогична атому водорода, с той лишь разницей, что в среде кулоновские силы ослаблены в ϵ раз, а эффективная масса электрона в кристалле m^* может отличаться от массы свободного электрона. Энергия ионизации такого водородоподобного центра равна

$$|E_{\text{H}}| = \frac{q^4 m_c^*}{2\epsilon^2 \hbar^2} \quad (3.3.1)$$

(ϵ — диэлектрическая проницаемость среды), а радиус 1-й боровской орбиты

$$a_{\text{H}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{q^2 m_c^*} \quad (3.3.2)$$

При ионизации электрон переходит с примесного центра в зону проводимости. Очевидно, что диэлектрическую проницаемость (и эффективную массу тоже) можно вводить лишь тогда, когда радиус водородоподобной орбиты во много раз больше постоянной решетки кристалла. Поэтому могут быть донорные центры, для которых формулы (3.3.1) и (3.3.2) неприменимы.

В кристалле могут быть и другие локальные центры, способные присоединять к себе лишний электрон и превращаться в отрицательный ион. Такие центры называются акцепторными. Если акцепторный центр захватывает электрон из валентной зоны, то образуется носитель тока (дырка), подобно тому как при ионизации донорного центра образуется свободный электрон.

Рассмотрим подробнее, каким образом донорные центры влияют на положение уровня Ферми в полупроводнике (и на работу выхода полупроводника, как будет видно дальше). Предположим, что имеется n_d доноров в 1 см^3 с энергией ионизации E_d . Если электронный газ в зоне

проводимости не вырожден, то концентрация электронов в зоне проводимости

$$n = N_c e^{\mu/kT}, \quad (3.3.3)$$

где $N_c = 4,82 \cdot 10^{15} \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} T^{3/2}$ — плотность состояний в зоне проводимости. Концентрация свободных донорных центров равна

$$n'_d = n_d (1 - f_0) = \frac{n_{d1}}{1 + \exp \frac{\mu - E_d}{kT}}. \quad (3.3.4)$$

Если никаких других источников свободных электронов, кроме донорных центров, нет, то положение уровня Ферми определяется из условия нейтральности

$$N_c e^{\mu/kT} = \frac{n_d}{1 + \exp \frac{\mu - E_d}{kT}}, \quad (3.3.5)$$

откуда

$$\mu = -|E_d| + kT \ln \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + 4 \frac{n_d}{N_c} e^{|E_d|/kT}} \right). \quad (3.3.6)$$

Из формулы (3.3.6) видно, что при очень низких температурах уровень химического потенциала лежит примерно посередине между донорными уровнями и дном зоны проводимости

$$\mu = -\frac{E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{n_d}{N_c}. \quad (3.3.7)$$

С ростом температуры уровень Ферми сначала поднимается, а затем опускается. При достаточно высоких температурах (когда $\frac{n_d}{N_c} e^{|E_d|/kT} \ll 1$) $\mu \approx -kT \ln \frac{N_c}{n_d}$, и практически все примеси ионизованы.

Если наряду с донорными центрами имеется n_a акцепторных центров, лежащих на уровне E_a , то

уравнение нейтральности имеет вид

$$\frac{n_d}{1 + \exp \frac{\mu + |E_d|}{kT}} = N_c e^{\mu/kT} + \frac{n_a}{1 + \exp \left\{ -\frac{|E_a| + \mu}{kT} \right\}} \quad (3.3.8)$$

Рассмотрим самый простой и важный случай, когда уровень Ферми все время лежит выше акцепторного уровня, так что все акцепторные уровни заняты электронами. Тогда при очень низкой температуре из (3.3.8) получим, что

$$\mu = -|E_d| + kT \ln \frac{n_d - n_a}{n_a}, \quad (3.3.9)$$

т. е. уровень Ферми проходит вблизи уровня доноров. Уровень Ферми сначала поднимается с ростом температуры, а затем начинает понижаться и при высоких температурах, когда все доноры ионизованы

$$\mu \approx -kT \ln \frac{N_c}{n_d - n_a}. \quad (3.3.9a)$$

В собственном полупроводнике концентрация электронов равна концентрации дырок, т. е.

$$N_c e^{\mu/kT} = N_v \exp \left(-\frac{E_g - \mu}{kT} \right), \quad (3.3.10)$$

где N_v — плотность состояний в дырочной зоне. Из (3.3.10) получаем, что

$$\mu = -\frac{E_g}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_v}{N_c},$$

а концентрация носителей

$$n_v = n_c = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/2kT}. \quad (3.3.11)$$

Собственная проводимость у полупроводников с широкой запрещенной зоной становится заметной лишь при очень высоких температурах. При более низких температурах положение уровня Ферми обычно определяется примесями или дефектами, концентрацией которых стараются управлять.

§ 4. Термоэлектронная эмиссия металлов

В металлах при $T = 0$ все уровни ниже уровня Ферми заполнены, а уровни $E > \mu$ свободны. Все известные металлы эмиттируют электроны только при высоких температурах; отсюда следует, что уровень Ферми металлов лежит ниже нулевого уровня энергии электронов в вакууме (E_0). С ростом температуры начинают заполняться уровни энергии выше μ , как показано на рис. 3.3. Быстро растет и концентрация электронов, обладающих достаточной энергией, чтобы пройти над потенциальным барьером и выйти из металла наружу. Работой выхода металла называется разность энергии между уровнем вакуума и уровнем Ферми в металле *)

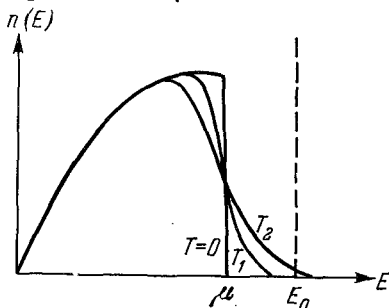


Рис. 3.3. Распределение свободных электронов в металле при различных температурах.

$$\phi = E_0 - \mu. \quad (3.4.1)$$

Ток эмиссии с металла можно вычислить как количество электронов с энергией $E_{\perp} > E_0$, падающих на барьер изнутри [14]. При таком методе расчета в результат, помимо работы выхода, должны войти какие-то величины, характеризующие индивидуальные свойства металла, например, плотность состояний и скорость электронов в металле на уровне вакуума. Так как эти параметры металла неизвестны, попробуем подойти к задаче с другой стороны. Рассмотрим некоторую полость, окруженную со всех сторон нагретым металлом. Электронный газ в полости находится в термодинамическом равновесии с электронным газом внутри металла, поэтому уровню Ферми в вакууме и в металле должна соответствовать одна энергия (рис. 3.4). Кроме того, при термодинамическом равновесии количе-

*) Существуют и другие определения работы выхода. В книге Херинга и Никольса [1] работа выхода в формуле (3.4.1) называется истинной работой выхода.

ство электронов, входящих в металл из вакуума, должно равняться количеству электронов, выходящих из металла в вакуум. Ток в металл, а следовательно, и из металла, при термодинамическом равновесии

$$j = q \int_{k_x=0}^{\infty} \int_{k_y, k_z=-\infty}^{\infty} (1-r) v_x f_0 dk_x dk_y dk_z \frac{2}{(2\pi)^3}, \quad (3.4.2)$$

где r — коэффициент отражения электронов, падающих из вакуума на потенциальный барьер. Подставляя

$v_x = \frac{\hbar k_x}{m_0}$ и $f_0 = e^{\psi/kT} \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0 kT}\right)$ в (3.4.2), имеем

$$j = AT^2 (1-\bar{r}) e^{-\psi/kT}, \quad (3.4.3)$$

где

$$A = 4\pi \frac{qm_0 k^2}{\hbar^3} = 120,4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$$

— некоторая универсальная постоянная, \bar{r} — средний коэффициент отражения тепловых электронов от поверхности металла. Формула (3.4.3) называется формулой Ричардсона.

Работа выхода ϕ зависит от изменения потенциальной энергии электрона по мере удаления от «поверхности» металла (рис. 3.4), а также от положения уровня Ферми относительно потенциального барьера. На сравнительно больших расстояниях от металла электрон притягивается к поверхности в основном силами зеркального электрического изображения. Эти силы сравнительно медленно убывают с расстоянием и характеризуются потенциалом

$$V(x) = -\frac{q^2}{4x}, \quad (3.4.4)$$

где x — расстояние до поверхности металла.

На малых расстояниях взаимодействие электрона с металлом становится более сложным. В работу выхода должна войти также разность потенциалов двойного слоя зарядов, так как волновые функции электронов простираются на некоторое расстояние за плоскость, в которой расположены ядра поверхностных ионов (рис. 3.4). Потенциал

двойного слоя может иметь разные значения не только у разных металлов, но и у разных граней одного кристалла. Коэффициент отражения медленных электронов от поверхностного барьера металла рассчитывался квантовомеханически разными авторами. Так как силы электрического изображения плавно меняются с расстоянием, то теоретически величина \bar{r} оказывается небольшой, всего несколько процентов. Правда, в кристалле есть еще периодический

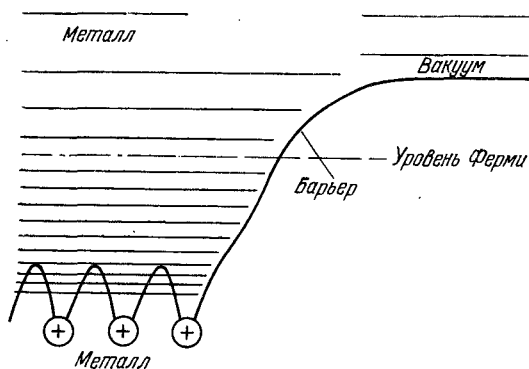


Рис. 3.4. Периодическое поле внутри кристалла и потенциальный барьер на границе металла. Штриховка дает представление о степени заполнения уровней.

потенциал, и эффективная масса электронов проводимости может отличаться от массы свободного электрона. Все это в нашем рассмотрении должно учитываться изменением коэффициента отражения r . Наконец, можно себе представить, что уровень вакуума вообще совпадает в металле с какой-либо более высокой запрещенной зоной. В этом случае коэффициент отражения должен равняться единице. Но такой случай представляется маловероятным, так как с ростом энергии запрещенные зоны сужаются. Кроме того, последние исследования показали, что в большинстве металлов влияние периодического потенциала не очень существенно и электроны проводимости ведут себя почти как свободные электроны.

Ряд авторов (например, Ноттингем [2]) утверждали, что экспериментально получаются всегда значения \bar{r} , значительно большие, чем несколько процентов, даваемых теорией. Однако Шелтон [3] в очень тщательных экспериментах показал, что для грани (211) тантала коэффициент A действительно равен $120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$ с точностью до нескольких процентов.

Еще одно замечание. По сути дела, выражение (3.4.3) определяет ток эмиссии с поверхности металла в условиях термодинамического равновесия, когда внутрь металла попадают быстрые электроны извне. В действительности при отборе тока насыщения извне электроны в металл не поступают. Может ли это сказаться на величине тока эмиссии? Очевидно, в какой-то степени скажется, так как в металле у поверхности должен образоваться некоторый дефицит быстрых электронов по сравнению с термодинамическим равновесием. Но так как в металле быстрые электроны испытывают очень часто неупругое рассеяние, этот дефицит будет быстро пополняться за счет максвеллизации более медленных электронов и вряд ли заметно скажется на величине A .

При выводе формулы Ричардсона мы приравнивали друг другу полные токи из вакуума в металл и из металла в вакуум. Но из принципа детального равновесия следует, что в равновесии должны находиться и отдельные группы электронов. Так как электроны, падающие на металл, имеют максвелловское распределение по скоростям, эмиттированные электроны (при малых \bar{r}) также должны иметь максвелловское распределение по скоростям при $v_x > 0$.

Чтобы определить работу выхода, используя температурную зависимость тока эмиссии, откладывают по вертикальной оси $\lg j/T^2$, а по горизонтальной $1/T$. Экспериментальные точки обычно укладываются на прямую, наклон которой определяет работу выхода, а отрезок, отсекаемый на вертикальной оси, равен $A(1 - \bar{r})$. Однако, если работа выхода содержит линейный по температуре член $\phi = \phi_0 + \alpha T$, то такое построение определяет не полную работу выхода, а ϕ_0 , отрезок же на вертикальной оси равняется $A(1 - \bar{r})e^{-\frac{\alpha}{k}}$.

§ 5. Контактная разность потенциалов

Предположим, что два металла (A и B , рис. 3.5, a) находятся в контакте друг с другом при одной температуре, т. е. могут обмениваться электронами. Из общих законов термодинамики следует, что в отсутствие тока их уровням Ферми будет соответствовать одинаковая полная энергия.

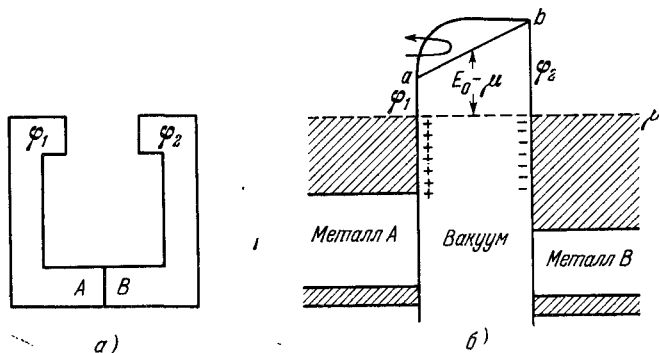


Рис. 3.5. К образованию контактной разности потенциалов (КРП).

Эта же энергия будет соответствовать уровню Ферми в вакууме. На рис. 3.5, b показана схематически энергетическая диаграмма для рассматриваемого случая. Если металлы имеют разную работу выхода, то точки a и b в вакууме у поверхности металлов будут иметь разную энергию. Поэтому при равновесии в вакууме должно существовать электрическое поле \mathcal{E} , создаваемое некоторой плотностью заряда σ (рис. 3.5, b) на поверхности металла,

$$\sigma = \frac{\mathcal{E}}{4\pi x} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{4\pi qd}, \quad (3.5.1)$$

где d — расстояние между поверхностями металла. Этот электрический заряд возникает в первый момент после того, как металлы приводятся в контакт друг с другом, когда еще ток из металла с меньшей работой выхода превышает ток из металла с большей работой выхода.

При равновесии электроны, идущие от A к B , должны, помимо барьера φ_1 , преодолеть потенциальный барьер в вакууме высотой $(\varphi_2 - \varphi_1)$, который отбросит обратно значительную часть электронов, и лишь самые быстрые смогут достичь тела B . Ток между металлами при термодинамическом равновесии определяется металлом с большей работой выхода

$$j = AT^2 (1 - r_a) e^{-\varphi_1/kT}. \quad (3.5.2)$$

Независимо от величины эффективного коэффициента отражения r_a , электроны в вакууме имеют максвелловское распределение по скоростям, но плотность их разная в зависимости от расстояния от нулевого уровня вакуума до уровня Ферми

$$n(x) = N_c \exp\left(-\frac{E_0 - \mu}{kT}\right). \quad (3.5.3)$$

При высоких температурах на распределение потенциала в вакууме, помимо поверхностных зарядов, начинают влиять и объемные заряды, распределенные с плотностью (3.5.3). В этом случае распределение потенциала будет характеризоваться некоторой кривой, проходящей выше прямой ab (рис. 3.5, б). Уравнение этой кривой можно получить, решая уравнение Пуассона с плотностью заряда согласно (3.5.3).

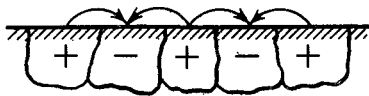


Рис. 3.6. Контактные электрические поля (поле пятен) у поверхности полукристалла.

Из предыдущего ясно, что контактная разность потенциалов должна существовать и между отдельными участками полукристаллической поверхности одного металла вследствие того, что разные грани, образующие поверхность, имеют различную работу выхода. На рис. 3.6 показана схематически полукристаллическая поверхность металла. На участках с меньшей работой выхода возникает положительная поверхностная плотность зарядов, а участки с большей работой выхода заряжаются отрицательно. Анизотропия работы выхода детальнее всего исследована для вольфрама; она колеблется в пределах нескольких

десятих электрон-вольта, причем разница между экстремальными значениями по некоторым данным может достигать 1 эв. Такая мозаичная структура работы выхода и поверхностного поля усложняет картину эмиссии с полукристаллических образцов.

§ 6. Термоэлектронная эмиссия с полупроводника

На рис. 3.7 показаны энергетические уровни у поверхности полупроводника. Предполагается, что дно зоны проводимости находится ниже уровня вакуума (E_0) на величину χ^*). Рассматривая равновесие между электронным газом в вакууме и полупроводнике, мы так же, как в случае металла, можем показать, что эмиссия определяется положением уровня Ферми относительно вакуума

$$j = AT^2 (1 - \bar{r}) e^{-\varphi/kT}. \quad (3.6.1)$$

Рис. 3.7. К термоэлектронной эмиссии полупроводника.

Полная работа выхода φ складывается из двух частей: внешней работы выхода χ и величины μ , отсчитываемой от дна зоны проводимости,

$$\varphi = \chi - \mu. \quad (3.6.2)$$

Положение уровня химического потенциала очень сильно зависит от концентрации примесей и температуры, поэтому, в отличие от металла, полупроводник нельзя характеризовать какой-то постоянной работой выхода. В зависимости от концентрации донорных и акцепторных примесей работа выхода полупроводников может изменяться в очень широких пределах: на полную ширину запрещенной зоны и даже больше. Работа выхода полупроводника

* Величина χ называется иногда еще сродством к электрону или внешней работой выхода.

может быть уменьшена, а термоэлектронная эмиссия соответственно увеличена, если ввести в материал новые донорные примеси или уменьшить концентрацию акцепторных примесей. Физически это совершенно понятно. Выйти наружу могут только самые быстрые электроны проводимости. Поднимая уровень химического потенциала в полупроводнике, мы увеличиваем полную концентрацию электронов проводимости и пропорционально увеличиваем концентрацию быстрых электронов проводимости с энергией, большей χ .

Если подставить в (3.6.1) выражение для положения уровня химического потенциала из (3.3.7) для случая, когда имеются только донорные центры, и они ионизованы не полностью, то получится следующее выражение для тока эмиссии:

$$j = AT^2 \left(\frac{n_D}{N_c} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\chi + \frac{E_D}{2}}{kT} \right) = \\ = A_{\Phi}^* T^{3/2} \exp \left(- \frac{\chi + \frac{E_D}{2}}{kT} \right), \quad (3.6.3)$$

где A_{Φ}^* — некоторая величина, зависящая от концентрации донорных центров.

Формула (3.6.3) иногда называется формулой Фаулера. Ю довольно часто пользуются при обработке экспериментальных данных. В некоторых случаях величину $(\chi + E_D/2)$ не совсем правильно называют работой выхода.

Внешняя работа выхода полупроводника χ не должна зависеть от присутствия небольших концентраций примеси. Так же как и в случае металла, на больших расстояниях от поверхности потенциальный барьер должен определяться силами зеркального изображения:

$$\mathcal{C}(x) = - \frac{q^2}{4x^2} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}, \quad (3.6.4)$$

где ε — диэлектрическая постоянная полупроводника. В случае ионных полупроводников при больших x правильное в (3.6.4) подставлять низкочастотную диэлектрическую проницаемость ε_0 , при малых x — высокочастотную

проницаемость $\epsilon_{\text{св}}$, так как за время движения электронов на небольшие расстояния ионы в решетке не успеют занять новые положения равновесия.

Следует ожидать, что внешняя работа выхода χ будет зависеть от ориентации граней кристалла, особенно в ионных полупроводниках. На рис. 3.8 показано расположение

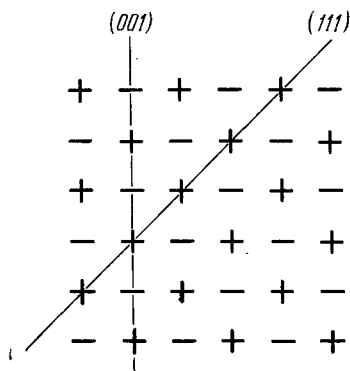


Рис. 3.8. Расположение ионов в кристалле типа NaCl.

ионов в кристалле типа NaCl в плоскости (100). Если, например, поверхность кристалла образована гранью (001), то на поверхности не возникает результирующего заряда. Однако могут быть грани, например (111), у которых последний слой у поверхности будет состоять из ионов одного сорта (рис. 3.9). В этом случае кристалл, оставаясь нейтральным, будет обладать макроскопическим дипольным моментом и создавать вокруг себя электрическое поле. Работа выхода бу-

дет зависеть от того, какой знак имеет результирующий поверхностный заряд. Если на поверхности преобладают положительные ионы, то у поверхности образуется двойной слой, уменьшающий работу выхода (грань А, рис. 3.9). Но за пределами кристалла возникает макроскопическое электрическое поле, тянущее электроны обратно в кристалл. Двойной слой у грани В будет препятствовать эмиссии электронов через эту грань, а внешнее макроскопическое поле будет ускорять то небольшое количество электронов, которое пройдет над барьером.

Однако кристаллы с большим дипольным моментом будут термодинамически неустойчивы из-за большой дополнительной энергии электрического поля вне и внутри кристалла. Поэтому из-за миграции и слета атомов ионный кристалл будет переходить в состояние с минимальной поверхностной энергией. В случае решетки типа NaCl минимальной поверхностной энергией обладает грань (100), для которой электрические поля ионов вне кристалла

лучшим образом скомпенсированы. Эта же плоскость является гранью, по которой кристалл легче всего скалывается. Следует ожидать, что в поликристаллических образцах ВаО основная часть поверхности кристалликов будет образована гранью (100).

Величина χ плохо известна в большинстве случаев. Хотя имеются попытки [4] вычислить χ , однако сравнение расчетов с экспериментами довольно затруднено.

В выражение (3.6.1) для тока эмиссии входит еще коэффициент отражения электронов \bar{r} . Он учитывает как квантовомеханическое отражение от барьера, так и кинетическое отражение, т. е. выход обратно в вакуум электронов, рассеянных тепловыми колебаниями решетки. Вряд ли можно ожидать, что величина квантовомеханического коэффициента отражения у полупроводника будет существенно другой, чем у металла, так как на больших расстояниях в обоих случаях барьер определяется в основном силами зеркального изображения и меняется плавно. Но в полупроводниках неупругие электрон-электронные столкновения будут значительно более редкими, чем в металлах. Поэтому электроны, попавшие из вакуума в полупроводник, могут после одного или нескольких актов рассеяния выйти опять наружу, особенно если рассеяние почти упругое. Таким образом, можно ожидать, что в полупроводниках кинетический коэффициент отражения будет играть большую роль, чем в металлах [16]. Однако экспериментальных данных по этому вопросу недостаточно.

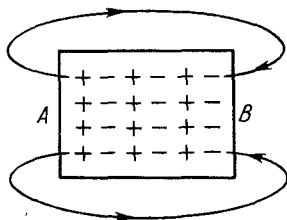


Рис. 3.9. Возможность возникновения микрокосмического поля в ионном кристалле.

§ 7. Тепловые эффекты при термоэлектронной эмиссии

При термоэлектронной эмиссии тело покидают самые быстрые электроны, поэтому следует ожидать охлаждения эмиттирующей поверхности. Тепло, отнимаемое от поверхности твердого тела при эмиссии, равно разности потоков энергии, уносимой электронами в вакуум и

подводимой к поверхности изнутри:

$$Q = Q_{\text{в}} - Q_{\text{и}}. \quad (3.7.1)$$

Энергия Q есть не что иное, как тепло Пельтье, поглощаемое в контакте кристалл — вакуум за единицу времени при прохождении тока в вакуум.

Нулевой уровень отсчета энергии, конечно, произволен. Но удобно в металле в качестве начала отсчета энергии выбрать уровень Ферми. Тогда поток энергии внутри металла

$$Q_{\text{и}} = \Pi j, \quad (3.7.2)$$

где Π — коэффициент Пельтье, связанный с абсолютной дифференциальной термо-э. д. с. α соотношением Томсона

$$\Pi = \alpha T. \quad (3.7.3)$$

Поток энергии в вакуум

$$Q_{\text{в}} = \frac{j}{q} (\Phi + \gamma_{\text{в}} kT), \quad (3.7.4)$$

где $\gamma_{\text{в}}$ — средняя энергия в потоке в единицах kT . Если выходящие электроны имеют максвелловское распределение по скоростям, то

$$\gamma_{\text{в}} = \frac{\int_{k_x=0}^{\infty} \int_{k_y, k_z=-\infty}^{\infty} \frac{mv^2}{2kT} v_x^2 dk_x dk_y dk_z}{\int_{k_x=0, k_y, k_z=-\infty}^{\infty} v_x^2 dk_x dk_y dk_z} = 2. \quad (3.7.5)$$

Таким образом,

$$Q = j \left(\frac{\Phi + 2kT}{q} - \alpha T \right). \quad (3.7.6)$$

Мощность Q нужно передать электронам у поверхности, чтобы поддерживать ток эмиссии. Эта энергия должна подводиться к поверхности за счет теплопроводности. Таким образом, при эмиссии всегда существует хотя бы небольшое падение температуры изнутри к поверхности.

У металлов из-за вырождения средняя энергия электронов в потоке очень близка к μ и термо-э.д.с. мала, так что отбираемое тепло примерно равно $(\varphi + 2kT)$ на каждый эмиттированный электрон. В случае полупроводника нельзя пренебрегать величиной $Q_{\text{п}}$. Из рис. 3.10 видно, что энергия, переносимая током, равна сумме потенциальной энергии относительно уровня Ферми ($-\mu$) и средней кинетической энергии электронов в потоке $\gamma_{\text{п}}kT$:

$$Q_{\text{п}} = \frac{i}{q} (-\mu + \gamma_{\text{п}}kT). \quad (3.7.7)$$

Отсюда

$$Q = \frac{i}{q} [\chi + (2 - \gamma_{\text{п}})kT]. \quad (3.7.8)$$

Для вычисления $\gamma_{\text{п}}$ нужно более подробно рассматривать прохождение тока в кристалле. Так, если быстрые электроны рассеиваются меньше, чем медленные, их доля в токе увеличивается, — это приводит и к увеличению $\gamma_{\text{п}}$. Можно довольно легко показать, что если длина свободного пробега электронов зависит от энергии по степенному закону ($l \sim E^b$), то

$$\gamma = 2 + b. \quad (3.7.9)$$

В этом случае

$$Q = \frac{i}{q} (\chi - bkT). \quad (3.7.10)$$

Так как обычно $\chi \gg kT$, а b изменяется в пределах от нуля до единицы, то второе слагаемое в (3.7.10) несущественно, и тепло Пельтье, поглощаемое в контакте вакуум — невырожденный полупроводник (на один электрон), близко к внешней работе выхода полупроводника.

При больших плотностях тока эффект охлаждения может быть вполне ощутимым и составлять единицы и даже десятки ватт на 1 см^2 .

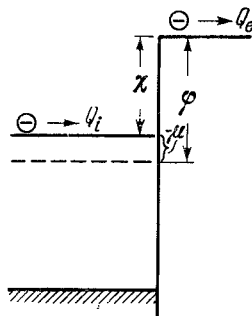


Рис. 3.10. Поток энергии при термоэмиссии с поверхности полупроводника.

Поглощение тепла Пельтье является обратимым эффектом в том смысле, что при изменении направления тока оно меняет знак. Выделение тепла Пельтье следовало бы, вообще говоря, учитывать и при вычислении разогрева анодов ламп, но обычно ϕ/q мало по сравнению с анодным напряжением.

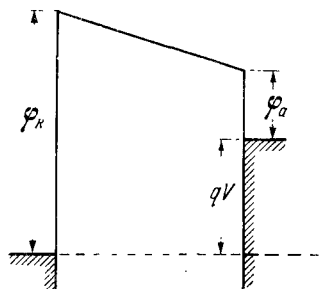


Рис. 3.11. К принципу работы термоэмиссионного преобразователя тепловой энергии в электрическую.

В электронных лампах потери тепла, связанные с испарением электронов, обычно малы по сравнению с энергией, излучаемой катодом. Однако при плотностях тока порядка 1 а/см^2 энергия, уносимая электронами, становится сравнимой с потерями на излучение.

Тепловые эффекты при термоэлектронной эмиссии в последнее время используются в технике в так называемых термоэмиссионных преобразователях тепловой энергии в электрическую, принцип работы которых виден из энергетической диаграммы на рис. 3.11. На рисунке показаны горячий катод с температурой T_k и холодный коллектор, температура которого T_a настолько мала, что термоэмиссией с коллектора можно пренебречь. Если работа выхода катода ϕ_k больше работы выхода коллектора ϕ_a , то в вакууме установится поле контактной разности потенциалов, ускоряющее электроны, эмиттированные катодом, и во внешней цепи будет идти электрический ток.

Предположим, что во внешнюю цепь включена нагрузка, на которой падает напряжение V . Пока $qV < (\phi_k - \phi_a)$ включение нагрузки не повлияет на величину тока во внешней цепи; лишь когда напряжение превысит контактную разность потенциалов, ток начнет уменьшаться, так как более медленные электроны будут возвращаться к катоду. Поэтому максимальная мощность и к. п. д. получаются, когда напряжение близко к контактной разности потенциалов. При этом получающаяся

Предположим, что во внешнюю цепь включена нагрузка, на которой падает напряжение V . Пока $qV < (\phi_k - \phi_a)$ включение нагрузки не повлияет на величину тока во внешней цепи; лишь когда напряжение превысит контактную разность потенциалов, ток начнет уменьшаться, так как более медленные электроны будут возвращаться к катоду. Поэтому максимальная мощность и к. п. д. получаются, когда напряжение близко к контактной разности потенциалов. При этом получающаяся

электрическая мощность

$$Q_{\partial} = I_{\kappa} (\varphi_{\kappa} - \varphi_{\alpha}) q^{-1}, \quad (3.7.11)$$

и к. п. д.

$$\eta = \frac{j (\varphi_{\kappa} - \varphi_{\alpha}) q^{-1}}{j (\varphi_{\kappa} + 2kT_{\kappa}) q^{-1} + Q_{\text{изл}}}, \quad (3.7.12)$$

где $Q_{\text{изл}}$ — потери на излучение.

§ 8. Эмиссия металлов в ускоряющем поле. Влияние неоднородностей работы выхода

При эмиссии в ускоряющем поле (рис. 3.12) к потенциальной энергии сил зеркального изображения (кривая 2) добавляется потенциальная энергия электрона во внешнем поле (кривая 1), напряженность которого можно считать постоянной на достаточном удалении от поверхности твердого тела.

Результирующий потенциальный барьер (кривая 3) в этом случае меняется по закону

$$E = -q\mathcal{E}x - \frac{q^2}{4x}. \quad (3.8.1)$$

Энергия максимальна на расстоянии от поверхности металла

$$x_m = \left(\frac{q}{4\mathcal{E}}\right)^{1/2}. \quad (3.8.2)$$

Уменьшение работы выхода согласно (3.8.1) равно

$$\Delta\varphi = q(q\mathcal{E})^{1/2}. \quad (3.8.3)$$

Если поле не очень сильное, так что можно пренебречь и туннельным эффектом сквозь барьер и изменением коэффициента отражения вследствие изменения формы барьера, то ток эмиссии в поле

$$j = AT^2(1 - \bar{r}) \exp\left(-\frac{\varphi - q\sqrt{q\mathcal{E}}}{kT}\right). \quad (3.8.4)$$

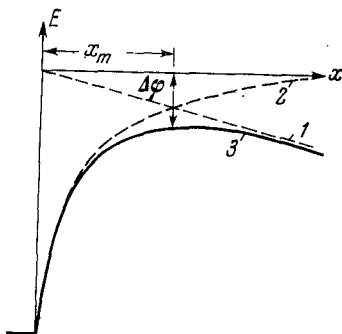


Рис. 3.12. Энергия электрона у поверхности в присутствии ускоряющего электрического поля.

Увеличение тока согласно этой формуле называется нормальным эффектом Шоттки. Нормальный эффект Шоттки наблюдается экспериментально на гладкой поверхности монокристалла. Однако в большинстве случаев ток эмиссии при приложении внешнего поля растет быстрее, чем согласно (3.8.4). Аномальный эффект Шоттки с поверхности металлов связан, во-первых, с шероховатостью

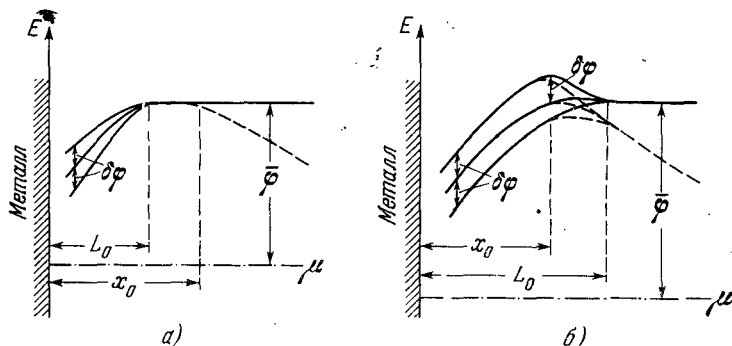


Рис. 3.13. Потенциальная энергия электронов у поверхности твердого тела. Сплошные кривые — когда нет внешнего поля; пунктирные — при наличии ускоряющего электрического поля:

а) размеры пятен очень малы; б) размеры пятен больше расстояния спада сил зеркального изображения.

поверхности, вследствие которой может произойти значительная концентрация напряженности поля на выступающих участках поверхности (остриях), и, во-вторых, с неоднородностью работы выхода по поверхности эмиттера, например, из-за того, что эмиттер является поликристаллом и на поверхность выходят разные грани с различной работой выхода.

На рис. 3.13, а и б показано изменение потенциальной энергии у неоднородной поверхности металла в двух предельных случаях, когда размеры неоднородностей L_0 малы по сравнению с расстоянием спада сил зеркального изображения x_0 (рис. 3.13, а) и когда размеры неоднородностей велики (рис. 3.13, б). Так как силы зеркального изображения спадают довольно медленно, то расстояние эффективного спада сил зеркального изображения — величина довольно условная. Можно считать, что x_0 порядка 10^{-6} —

10^{-5} см, так как на расстоянии 10^{-5} см энергия равна всего 0,005 эв, т. е. значительно меньше, чем тепловая энергия kT при работе эмиттеров. Электрические поля, вызванные неоднородностями работы выхода, быстро затухают, когда расстояние от поверхности становится порядка размеров неоднородностей L_0 . В обоих случаях на достаточном расстоянии от поверхности металла нулевой уровень вакуума расположен выше уровня Ферми на величину средней работы выхода по поверхности $\bar{\varphi}$. Эта же величина $\bar{\varphi}$ определяет и контактную разность потенциалов между рассматриваемой поверхностью и другими электродами, находящимися на достаточном удалении.

Когда внешнего ускоряющего поля нет, эмиссия в случае неоднородностей малых размеров ($L_0 \ll x_0$) получается такой же, как с однородной поверхности с работой выхода $\bar{\varphi}$,

$$j = AT^2(1 - \bar{r})e^{-\bar{\varphi}/kT}. \quad (3.8.5)$$

Малыми неоднородностями могут быть вакансии, дислокации, примеси, а также небольшие шероховатости на поверхности грани монокристалла. В поликристаллических телах кристаллики обычно имеют размеры порядка нескольких микрон, так что для них реализуется случай ($L_0 \gg x_0$). Из рис. 3.13, б видно, что в отсутствие внешнего поля с участков поверхности с работой выхода $\varphi_i > \bar{\varphi}$ снимается полный ток эмиссии, а при $\varphi_i < \bar{\varphi}$ эмиссия определяется средней работой выхода

$$j = AT^2(1 - \bar{r})e^{-\bar{\varphi}/kT} \left(1 - \sum_{(i)} S_i + \sum_{(\delta\varphi_i > 0)} e^{-\delta\varphi_i/kT} S_i \right). \quad (3.8.6)$$

В (3.8.6) S_i — относительная площадь поверхности с работой выхода $(\bar{\varphi} + \delta\varphi_i)$.

Из (3.8.6) видно, что неоднородности (при $\delta\varphi_i > kT$) приводят как бы к некоторому уменьшению эмиттирующей поверхности. При выводе (3.8.6) мы не учитывали влияния искривления электронных траекторий под действием тангенциальных составляющих электрического поля. Оно должно привести еще к некоторому уменьшению

эмиссии. При рассмотрении эквивалентной задачи о токе из вакуума в металл при термодинамическом равновесии неоднородности поля приведут к увеличению коэффициента отражения \bar{r} для некоторых групп электронов.

На рис. 3.13, а и б пунктиром показана потенциальная энергия для случая, когда к металлу приложено внешнее электрическое поле. В случае малых неоднородностей

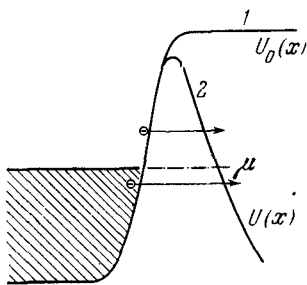


Рис. 3.14. Туннельный эффект в сильном поле у поверхности металла:

1 — потенциальная энергия $U_0(x)$ отсутствие электрического поля, 2 — в электрическом поле.

($L_0 \ll x_0$) должен наблюдаться нормальный эффект Шоттки, во всяком случае для не очень сильных полей. В случае больших неоднородностей уменьшение работы выхода с участков с отрицательными $\Delta\phi_i$ порядка $L_0 q \mathcal{E}$, а не $q^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}$, как при нормальном эффекте Шоттки. Поэтому уже при довольно слабых полях эмиссия должна расти быстрее, чем в соответствии с (3.8.4).

В более сильных полях, когда контактные поля не могут создать потенциальных барьеров, со всех участков поверхности снимается весь ток эмиссии. Полный ток с поверхности при этом будет снова увеличиваться с увеличением поля по обычному закону Шоттки (3.8.4)

$$j = AT^2 (1 - \bar{r}) \exp\left(\frac{q^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}}{kT}\right) \sum_{(i)} e^{-\varphi_i/kT} S_i. \quad (3.8.7)$$

В очень сильных электрических полях потенциальный барьер у поверхности металла может стать настолько тонким, что электроны смогут проходить сквозь него вследствие туннельного эффекта (рис. 3.14). Это явление называется автоэлектронной или холодной эмиссией, так как эмиссия в этом случае происходит и без нагревания металла. Электроны могут проходить только сквозь узкие барьеры, шириной порядка 10^{-7} см, поэтому автоэлектронная эмиссия должна наблюдаться начиная с полей $\sim 10^7$ в/см. Однако на практике холодная эмиссия начинается при

несколько более слабых полях вследствие шероховатости поверхности эмиттера. !

Вероятность прохождения электрона D сквозь барьер можно вычислить, если заметить, что затухающую волновую функцию электрона внутри барьера можно получить из плоской волны e^{ikx} для свободного электрона. Для этого нужно считать в уравнении

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - U$$

волновое число k мнимым при $E < U$.

Тогда

$$D \approx \exp\left(-2 \int |k| dx\right) = \exp\left(-\frac{2^{3/2} m^{1/2}}{\hbar} \int \sqrt{U(x) - E} dx\right), \quad (3.8.8)$$

$$U(x) = U_0(x) - q\mathcal{E}x, \quad (3.8.9)$$

где $U_0(x)$ — потенциальная энергия в отсутствие поля \mathcal{E} , и интегрирование распространяется по всему барьеру, где $U > E$.

В случае вертикального барьера U_0 из (3.8.8) и (3.8.9) получается

$$D \approx \exp\left[-\frac{2^{3/2} m^{1/2}}{3\hbar q\mathcal{E}} (U_0 - E)^{3/2}\right]. \quad (3.8.10)$$

С ростом температуры туннельный ток увеличивается, так как растет концентрация электронов с большей энергией E . Это явление, называемое автотермоэлектронной эмиссией [15], должно учитываться в сильных полях наряду с эффектом Шоттки, особенно при малых работах выхода (т. е. малых $U(x)$).

§ 9. Адсорбция и ее влияние на работу выхода

Атомы твердого тела удерживаются на поверхности силами связи, препятствующими испарению вещества. Однако поверхность твердого тела способна удерживать и посторонние атомы. Это явление называется адсорбцией. Энергия адсорбции может меняться в широких пределах. Например, кислород на поверхности молибдена

образует очень стойкую пленку, для полного удаления которой нужно прогревать металл длительное время при высоких температурах, тогда как инертные газы легко слетают с поверхности при низких температурах. Если обозначить энергию адсорбции атома через E_a , то количество атомов, слетающих с единицы поверхности

$$N = n\nu_0\theta e^{-E_a/kT}, \quad (3.9.1)$$

где θ — степень покрытия, т. е. концентрация атомов на поверхности по отношению к n — количеству атомов в мономолекулярном слое, ν_0 — некоторая величина размерности сек^{-1} , близкая к собственной частоте колебаний адсорбированного атома.

Используя формулы (2.3.3) для потока частиц на поверхность, получаем, что при равновесии адсорбированной пленки с газом с парциальным давлением p_i

$$\theta \sim p_i e^{E_a/kT}. \quad (3.9.2)$$

Выражение (3.9.2) пригодно при $\theta < 1$, так как второй слой адсорбированных атомов удерживается совершенно другими силами, чем первый слой. Однако формула (3.9.2) сильно упрощает картину. На самом деле энергия адсорбции E_a зависит от степени покрытия поверхности (за исключением очень малых θ), так как адсорбированные атомы взаимодействуют друг с другом. В случае поликристалла E_a зависит и от кристаллографической ориентации поверхности. Кроме того, адсорбированный атом по-разному должен вести себя на гладкой поверхности и на микроскопических углублениях и выступах. Иногда процессы десорбции идут очень медленно, поэтому какое-то количество адсорбированных атомов очень долго сохраняется на поверхности даже в очень хорошем вакууме.

Адсорбированные атомы могут очень сильно изменять работу выхода поверхности. Щелочные металлы (Cs, Rb, K, Na), адсорбируясь на поверхности тугоплавких металлов с большой работой выхода, отдают свой валентный электрон металлу и превращаются в положительные ионы. Эти ионы вместе с компенсирующим отрицательным зарядом на поверхности металла, действующим как зеркаль-

по отраженный заряд, образуют двойной слой, уменьшающий работу выхода из металла в вакуум (рис. 3.15, а). Электроотрицательные атомы, такие как кислород и галогены, адсорбируясь на поверхности, заполняют свои электронные оболочки за счет электронов металла и превращаются в отрицательные ионы. Слой отрицательных ионов на поверхности препятствует эмиссии электронов из твердого тела в вакуум, увеличивает работу выхода (рис. 3.15, б). Некоторые молекулы, например, H_2O , BaO , CO обладают дипольным моментом в свободном состоянии. В зависимости от ориентации их момента относительно поверхности они могут увеличивать или уменьшать работу выхода. Инертные газы, а также атомы, близкие к атомам подложки, почти не влияют на работу выхода.

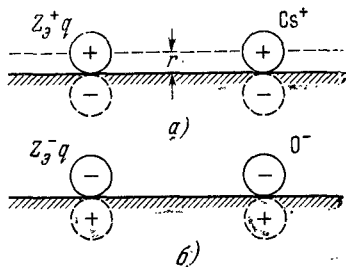


Рис. 3.15. Двойной электрический слой, уменьшающий работу выхода (а), увеличивающий работу выхода (б).

Изменение работы выхода в случае адсорбированных ионов

$$\Delta\phi = 4\pi Z_0 q^2 R N, \quad (3.9.3)$$

где Z_0 — эффективный заряд, R — радиус, N — поверхностная концентрация ионов.

В случае адсорбции ориентированных молекул, обладающих дипольным моментом (рис. 3.16),

$$\Delta\phi = 4\pi q^2 N (Z_0^- d_- - Z_0^+ d_+), \quad (3.9.4)$$

где Z_0^+ и Z_0^- — эффективные заряды ионов, d_+ и d_- — их расстояние до поверхности металла.

Уменьшение работы выхода при адсорбции нашло практическое применение при изготовлении пленочных катодов. Подробнее всего, пожалуй, сейчас изучены эмиттеры, получающиеся при адсорбции Cs на тугоплавких металлах. Адсорбции Cs на вольфраме посвящен ряд работ Лэнгмюра с сотрудниками [5—7], в последние годы

влияние Cs на работу выхода Ta, Mo, Re исследовалось в связи с проблемой непосредственного получения электрической энергии из тепловой при помощи термоэмиссионных преобразователей.

Предположим, что мы поддерживаем давление Cs постоянным и постепенно увеличиваем температуру вольфрама. В начале эмиссия с вольфрама соответствует эмиссии с чистого Cs, имеющего работу выхода 1,87 эв. Это

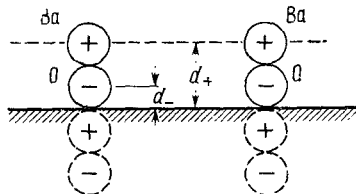


Рис. 3.16. Ориентация полярных молекул BaO при адсорбции.

говорит о том, что на поверхности адсорбированный слой Cs содержит несколько атомных слоев. Затем с ростом температуры работа выхода не увеличивается, как, казалось бы, следовало ожидать, так как вольфрам имеет работу выхода 4,5 эв, а, наоборот, несколько умень-

шается. Слой Cs, близкий к мономолекулярному, обладает очень большим дипольным моментом, поэтому работа выхода вольфрама с таким слоем оказывается даже меньшей, чем работа выхода чистого Cs, и равной приблизительно 1,65 эв по данным Лэнгмюра [7]. Степень покрытия поверхности, соответствующая минимуму работы выхода, по-видимому, меньше единицы и составляет около 0,7. При дальнейшем увеличении температуры происходит увеличение работы выхода вследствие слета цезия, поэтому, несмотря на рост температуры, ток эмиссии начинает уменьшаться.

При высоких температурах весь цезий слетает и работа выхода становится близкой к работе выхода вольфрама. Однако небольшое количество Cs удерживается иногда до очень высоких температур. Лэнгмюр [7] исследовал зависимость энергии адсорбции от степени покрытия и получил, как и следовало ожидать, что E_a растет с уменьшением θ . На рис. 3.17 показаны S-образные кривые зависимости тока эмиссии от обратной температуры, характерные не только для адсорбции Cs на тугоплавких металлах, но и для других пленочных катодов.

Имеется ряд работ, посвященных пленочным катодам, образующимся при адсорбции бария и тория на тугоплав-

ких металлах [8,9]. Качественно получаются такие же зависимости, как для цезия на вольфраме. Исследовались и более сложные системы, получающиеся при адсорбции окислов и других соединений на поверхности металла. Иногда трудно из эксперимента решить, имеет ли место эмиссия с металла, работа выхода которого изменена адсорбированной пленкой, или толщина пленки настолько велика, что правильнее рассматривать эмиссию с материала пленки.

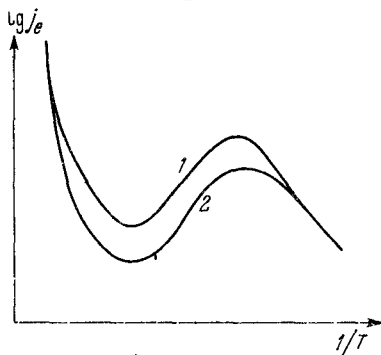


Рис. 3.17. S-образные кривые зависимости тока эмиссии I_e от обратной температуры

Кривые 1 и 2 относятся к разным давлениям паров Cs ($p_1 > p_2$).

Для пленочных катодов характерно сильное изменение работы выхода с температурой, поэтому значения A и работы выхода, определенные из кривых Ричардсона, по отдельности могут не иметь физического смысла и скорее должны рассматриваться как электрические константы, удобные для вычисления тока эмиссии в некотором температурном интервале. Часто трудно определить и ток насыщения с пленочных катодов из-за сильно аномального эффекта Шоттки.

§ 10. Термоэлектронная эмиссия с полупроводника в ускоряющем поле

Термоэлектронная эмиссия с полупроводников в ускоряющем поле имеет некоторые особенности по сравнению с металлами. У металлов силы зеркального изображения создаются благодаря движению свободных электронов, у изоляторов — связанных электронов, поэтому можно ожидать, что у полупроводников в зависимости от электропроводности должен осуществляться переход от одного случая к другому. Характерные времена «рассасывания»

(и образования) пространственного заряда ρ в среде с электропроводностью σ и диэлектрической проницаемостью ε равно*)

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma}. \quad (3.10.1)$$

Если величина τ_0 во много раз больше, чем время пролета электрона через потенциальный барьер, то в образовании сил зеркального изображения будут главным образом участвовать связанные заряды и полупроводник будет вести себя как диэлектрик. Так как силы зеркального изображения действуют на расстоянии $10^{-7} - 10^{-6}$ см, то время пролета электрона получается порядка 10^{-14} сек. Поэтому полупроводники с электропроводностью меньше $10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ведут себя в отношении вылета электрона как изоляторы. В эту категорию, безусловно, входят и окислы щелочноземельных металлов.

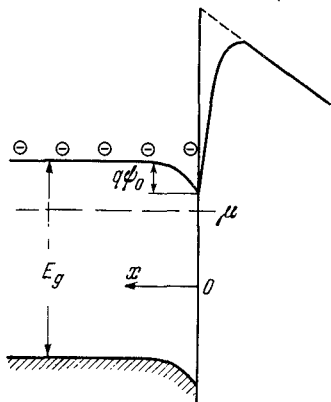


Рис. 3.18. «Изгиб зон» у поверхности полупроводника при приложении внешнего электрического поля.

Уменьшение работы выхода диэлектриков из-за эффекта Шоттки

$$\Delta\phi = -q \sqrt{q\mathcal{E}} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^{1/2}. \quad (3.10.2)$$

Однако свободные заряды эффективно экранируют внутреннюю часть полупроводника от проникновения постоян-

*) Из уравнений $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } j$; $j = \sigma \mathcal{E}$ и $\text{div } \mathcal{E} = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon}$ получается $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \rho = 0$, откуда $\rho = \rho_0 e^{-t/\tau_0}$, где ρ_0 — начальная плотность пространственного заряда. Если τ_0 мало по сравнению с периодом колебаний атомов в веществе, то $\varepsilon = \varepsilon_\infty$, в другом предельном случае $\varepsilon = \varepsilon_0$.

ного внешнего электрического поля через его поверхность [10]. На рис. 3.18 показано, как меняется распределение зарядов у поверхности электронного полупроводника, когда извне приложено электрическое поле \mathcal{E} . Так как ток эмиссии мал (потенциальный барьер $\chi \gg kT$) функция распределения медленных электронов близка к равновесной, изменение потенциала ψ и концентрации электронов связаны уравнением Больцмана

$$n(x) = n_0 \exp \left[\frac{q\psi(x)}{kT} \right]. \quad (3.10.3)$$

Подставляя $n(x)$ в уравнение Пуассона, получаем

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4\pi n_0 q}{\epsilon} (e^{q\psi/kT} - 1). \quad (3.10.4)$$

Рассмотрим самый простой случай, когда $\frac{q\psi}{kT} \ll 1$; в этом случае

$$\psi = \psi_0 e^{-x/L_D}, \quad (3.10.5)$$

где через L_D обозначена так называемая дебаевская длина экранировки

$$L_D = \sqrt{\frac{kT\epsilon}{4\pi n_0 q^2}}. \quad (3.10.6)$$

Величина L_D показывает в данном случае, на какую глубину проникает поле внутрь полупроводника. Так как напряженность внутри полупроводника в ϵ раз меньше, чем снаружи (\mathcal{E}), то

$$\psi_0 = \frac{\mathcal{E}L_D}{\epsilon}. \quad (3.10.7)$$

Относительное увеличение концентрации свободных носителей у поверхности

$$\frac{\delta n}{n_0} = \frac{q\psi_0}{kT} = \frac{q\mathcal{E}L_D}{kT\epsilon}. \quad (3.10.8)$$

Это изменение концентрации должно привести к пропорциональному увеличению электропроводности у

поверхности и термоэлектронной эмиссии*). Если n_0 невелико, а поля достаточно сильны, то это увеличение эмиссии может быть вполне заметным. Очевидно, что в металлах этот эффект не имеет значения из-за малых L_D .

Уравнение (3.10.4) легко интегрируется, не только когда изгиб зон меньше kT , но и в общем случае. Получаем, что ток эмиссии

$$j = j_0 e^{q\psi_0/kT}. \quad (3.10.9)$$

Величина ψ_0 должна определяться из уравнения

$$\left(e^{q\psi_0/kT} - \frac{q\psi_0}{kT} - 1 \right)^{1/2} = \frac{q\mathcal{E}L_D}{\sqrt{2\epsilon kT}}. \quad (3.10.10)$$

Если $\frac{q\psi_0}{kT} \gg 1$, то

$$j = j_0 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{q\mathcal{E}L_D}{\epsilon kT} \right)^2. \quad (3.10.11)$$

Электрическое поле, необходимое для прохождения тока эмиссии через полупроводник, может приводить к разогреву электронного газа в твердом теле и, таким образом, увеличивать термоэлектронную эмиссию через барьер.

Оценим величину этого разогрева. Если обозначить через τ среднее время свободного пробега электронов между столкновениями, то дрейфовая скорость электронов

$$v_{др} = u\mathcal{E} = \frac{q\tau}{m} \mathcal{E}, \quad (3.10.12)$$

где u — подвижность электронов. Энергия, приобретаемая электроном за единицу времени,

$$\frac{dE_+}{dt} = \frac{q\tau\mathcal{E}}{m} q\mathcal{E}. \quad (3.10.13)$$

Энергия, отдаваемая электроном решетке E_- , должна равняться нулю, когда температура электронов T_e равна температуре кристаллической решетки T_p . Поэтому E_-

*) Увеличение эмиссии можно рассматривать либо как увеличение количества посетителей, падающих на барьер, либо (формально) как изменение высоты барьера по отношению к уровню Ферми.

можно написать в форме

$$\frac{dE_-}{dt} = \frac{1}{\tau} E_0 \left(\frac{T_e}{T_p} - 1 \right), \quad (3.10.14)$$

где E_0 — некоторая энергия, по порядку величины равная энергии, передаваемой электрону (или приобретаемой электроном) при одном акте рассеяния.

Из условия $\frac{dE_+}{dt} = \frac{dE_-}{dt}$ получаем

$$\frac{T_e}{T_p} - 1 = (u\mathcal{E})^2 \frac{m}{E_0}. \quad (3.10.15)$$

Разогрев может быть замечен, когда

$$u\mathcal{E} \sim 0,1 \left(\frac{E_0}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.10.16)$$

В ионных кристаллах, которыми являются и окислы щелочноземельных металлов, $E_0 \sim 0,05$ эв*), а подвижность $u \sim 10$ см²/в·сек. Отсюда получается, что заметного увеличения эмиссии можно ожидать только при сильных электрических полях порядка 10^5 в/см.

§ 11. Поверхностные уровни. Их влияние на работу выхода полупроводника

Поверхностным уровням соответствуют состояния электронов, когда волновая функция локализуется вблизи поверхности. Такие состояния могут создаваться атомами и молекулами, адсорбированными на поверхности, или поверхностными дефектами (вакансии, выход дислокаций и т. п.). Однако в некоторых случаях присутствие посторонних атомов не обязательно, поверхностные уровни могут образовываться в месте окончания на поверхности цепочки атомов самого кристалла (таммовские уровни).

При большой концентрации поверхностных уровней вследствие перекрытия волновых функций образуется

*) Порядка энергии оптического фонов (см. гл. VII).

поверхностная зона, имеющая определенную ширину по энергии и плотность состояний. Поверхностные уровни могут быть как донорными, так и акцепторными. Некоторые поверхностные состояния могут оказаться на уровне запрещенной зоны в объеме и существенно влиять на положение уровня Ферми на поверхности, а следовательно, и на работу выхода полупроводника. Донорные поверхностные уровни, лежащие выше уровня Ферми в объеме,

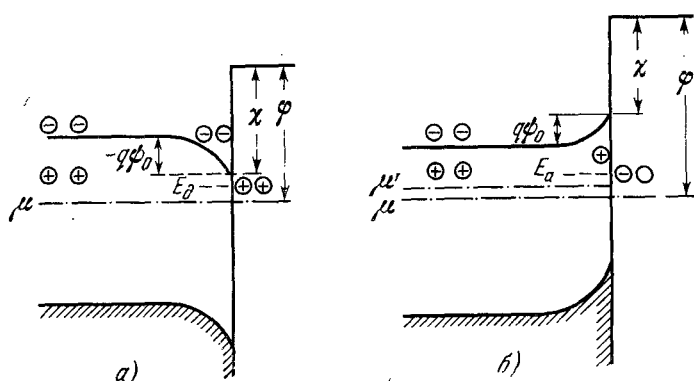


Рис. 3.19. Изгиб зон у поверхности полупроводника и изменение полной работы выхода *a)* из-за донорных поверхностных уровней, *б)* из-за акцепторных поверхностных уровней.

отдают свои электроны в зону проводимости (рис. 3.19, *a*), акцепторные уровни, лежащие ниже уровня Ферми в объеме, захватывают электроны из зоны проводимости (рис. 3.19, *б*). Так как в целом тело нейтрально, то в объеме поверхностный заряд компенсируется объемным на расстоянии дебаевской длины. При этом у поверхности образуется двойной слой зарядов, на котором падает напряжение ϕ_0 . Донорные поверхностные уровни уменьшают работу выхода полупроводника (рис. 3.19, *a*), акцепторные поверхностные уровни увеличивают (рис. 3.19, *б*). Поверхностные уровни могут оказывать стабилизирующее действие на полную работу выхода полупроводника, делать ее менее чувствительной к изменению концентрации донорных или акцепторных центров в объеме.

Это легко понять с помощью рис. 3.19, б. Предположим, что концентрация донорных центров в объеме увеличивалась и уровень Ферми в объеме поднялся с μ до μ' . Однако при этом должен вырасти и отрицательный заряд на поверхностных уровнях, а следовательно, изменится (увеличится) и падение напряжения ψ_0 на двойном слое у поверхности.

Рассмотрим более подробно тот случай, когда акцепторные уровни на поверхности лежат выше уровня Ферми, а донорные центры в объеме полностью ионизованы. Уравнение Пуассона имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4\pi q n_D}{\epsilon} (1 - e^{-q\psi/kT}). \quad (3.11.1)$$

Интегрируя (3.11.1) один раз и требуя, чтобы в глубине полупроводника при $\psi = 0$ и $\frac{d\psi}{dx} = 0$, получаем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{4\pi q n_D}{\epsilon} \left(\psi + \frac{kT}{q} e^{-q\psi/kT} - \frac{kT}{q} \right). \quad (3.11.2)$$

Полное изменение напряжения ψ_0 определяется из (3.11.2), если воспользоваться тем, что на поверхности напряженность поля

$$-\frac{d\psi}{dx} = \frac{4\pi q n_a}{\epsilon} \exp \left[-\frac{q\psi_0 - \mu + E_a}{kT} \right]. \quad (3.11.3)$$

Из (3.11.2) и (3.11.3) получаем при $\frac{q\psi_0}{kT} \gg 1$

$$\exp \left[-\frac{q\psi_0 - \mu/2 + E_a}{kT} \right] = \left(\frac{\epsilon k T N_c}{2\pi q^2 n_a^2} \right)^{1/2} \left(\frac{q\psi_0}{kT} \right)^{1/2}, \quad (3.11.4)$$

где N_c — плотность состояний в зоне проводимости. В правой части (3.11.4) стоят величины, не зависящие от концентрации донорных центров в объеме*). Поэтому при изменении концентрации донорных примесей величина $\left(q\psi_0 + \frac{\mu}{2} \right)$ будет оставаться постоянной. Это значит, что

*) Кроме величины $\left(\frac{q\psi_0}{kT} \right)^{1/2}$, которая меняется очень слабо по сравнению с экспонентой в левой части (3.11.4).

изменение полной работы выхода

$$\varphi = \chi - \mu + q\psi_0 = \chi - \frac{\mu}{2} + \left(q\psi_0 - \frac{\mu}{2} \right) \quad (3.11.5)$$

в данном случае будет вдвое меньше, чем изменение уровня химического потенциала относительно дна зоны проводимости.

Стабилизирующее влияние поверхностных состояний на величину работы выхода наблюдалось экспериментально при сколе в высоком вакууме кристаллов германия и кремния с разной концентрацией примесей [12, 13]. Например, в [16] кристалл Si ($E_g = 1,11$ эв) с $p-n$ -переходом скалывался по грани (111). При $T = 300^\circ\text{K}$ уровень Ферми находился в n -области ниже дна зоны проводимости на 0,062 эв, а в p -области — ниже края валентной зоны, на 0,036 эв. Детальное исследование внешнего фотоэффекта и контактной разности потенциала [16] показало, что на поверхности кристалла уровень Ферми лежит выше края валентной зоны в n -области на 0,41 эв, а p -области на 0,23 эв. Таким образом, изменение уровня Ферми в объеме на 1,08 эв привело к изменению работы выхода всего на 0,18 эв. Данные [16] указывают, что у кристалла Si могут образоваться акцепторные и донорные поверхностные зоны с большой плотностью состояний ($10^{14} - 10^{15}$ эв $^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$) и вырожденным электронным газом. Значительно уменьшить работу выхода Si и Ge удается не путем легирования объема, а папылением на поверхность Cs или Na [17]. Однако у соединения GaAs ($E_g = 1,36$ эв) удается [18] легированием в объеме изменить работу выхода на 1 эв.

При наложении внешнего электрического поля заполнение поверхностных уровней меняется. Образующийся поверхностный заряд уменьшает напряженность поля, проникающего в глубь полупроводника, и ослабляет эффект увеличения эмиссии вследствие роста концентрации свободных электронов у поверхности (см. § 10 этой главы).

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВаО

Изучение окислов щелочноземельных металлов полезно начать с их оптических свойств. Измерения поглощения, внешнего и внутреннего фотоэффекта, люминесценции дают важные сведения об энергетических уровнях кристалла, а также о наличии в нем дефектов и примесей, которые определяют положение уровня Ферми в полупроводнике и, следовательно, работу выхода. К сожалению, для ВаО и его аналогов имеющаяся информация еще не даст ответа на многие вопросы. Нужно также иметь в виду, что в ионных кристаллах оптические уровни энергии могут не вполне соответствовать термическим, так как при оптических переходах ионы решетки не успевают сместиться из старых положений равновесия в новое (принцип Франка — Кондона). Поэтому при оптическом возбуждении какого-то перехода нужна большая энергия, чем при термическом, а при оптическом высвечивании возбуждения (люминесценции), наоборот, выделяется меньшая энергия, чем при термическом девозбуждении.

§ 1. Оптическое поглощение

Оптическое поглощение пленок ВаО изучалось Тейлером [1] и более подробно Золлвегом [2,3]. Так как измерения производились при больших коэффициентах поглощения, то исследовались главным образом тонкие пленки, получаемые путем напыления ВаО на плавленый кварц. Особенности кривой поглощения лучше видны, если при напылении подогреть подложку, — в этом случае согласно структурным исследованиям растут более совершенные кристаллы [4].

Кривые поглощения, вычисленные по измерениям прозрачности Золлвергом [2], приводятся на рис. 4.1. Видны два больших пика поглощения при $h\nu = 4,06 \text{ эв}$ и $4,30 \text{ эв}$ и слабый пик при $3,95 \text{ эв}$. Два больших пика не могут быть связаны с примесями или дефектами в кристалле, так как их концентрация равнялась бы $\sim 1\%$ от концентрации атомов в кристалле при силе осциллятора, равной единице.

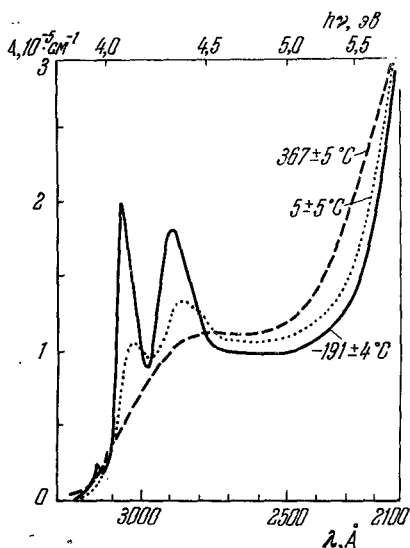


Рис. 4.1. Зависимость постоянной поглощения A от длины волны для пленок ВаО при различных температурах [2].

SrS, SrSe, SrTe. Во всех случаях наблюдались две интенсивные экситонные линии поглощения, у SrO они сдвигаются в сторону больших энергий по сравнению с ВаО,

Подобные пики на кривой поглощения наблюдаются у многих ионных кристаллов и объясняются переходом электропа из валентной зоны на экситонный уровень*). Теоретически [5], помимо двух сильных пиков, могут быть относительно слабые пики (один из них заметен на рис. 4.1), связанные с оптически запрещенными в первом приближении.

Впоследствии Золлверг более подробно исследовал [3] спектр поглощения ВаО, SrO, а также ВаS, ВаSe, ВаTe,

*) Экситоном называется бестоковое электронное возбуждение, распространяющееся по кристаллу. Экситон можно рассматривать как некоторую молекулу, образованную электроном проводимости и дыркой. Энергия, необходимая для образования экситона, меньше, чем энергия E_K , затрачиваемая на создание свободных электронов и дырки.

а при замене кислорода его аналогом S, Se, Te смещаются в сторону меньших энергий.

Ягода [6] измерял отражение от монокристалла BaO. Как известно, при нормальном падении света коэффициент отражения равен

$$r = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}, \quad (4.1.1)$$

где n и k — соответственно вещественная и мнимая части

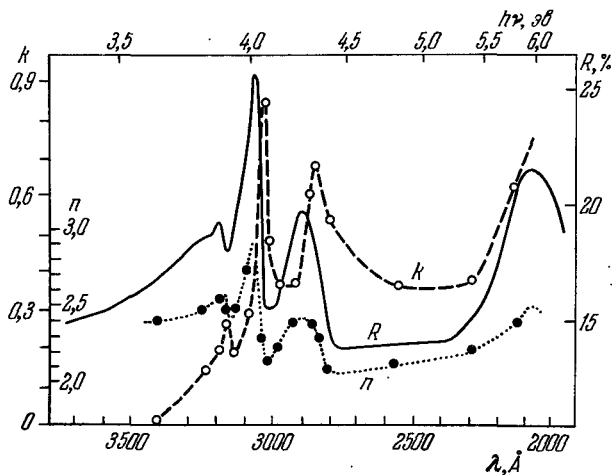


Рис. 4.2. Спектр отражения BaO при -182°C [6]. n и k — соответственно действительная и мнимая часть показателя преломления, R — коэффициент отражения по интенсивности.

коэффициента преломления. В опытах по отражению измеряется коэффициент отражения по интенсивности $R = |r|^2$. Для определения n и k из опытов отражения нужно измерить $|r|$ в возможно широкой области спектра, а затем вычислить фазу r с помощью известных интегральных соотношений Крамерса — Кронига [7].

На рис. 4.2 показаны измеренные в работе [6] значения R и вычисленные по ним величины n и k . Видны те же два больших пика поглощения, что и в работе Золлвега. Четко виден и более слабый пик, сдвинутый в длинноволновую

область спектра. Измерения Ягоды подтверждают, что наблюдаемая структура поглощения не связана с поликристалличностью пленок или с присутствием в них примесей, а является собственным свойством кристаллов ВаО.

§ 2. Фотоэлектрический эффект

Одной из первых работ, в которых оптические свойства связывались с зонной структурой ВаО, была работа Апкера, Тафта и Дикки [8], исследовавших зависимость

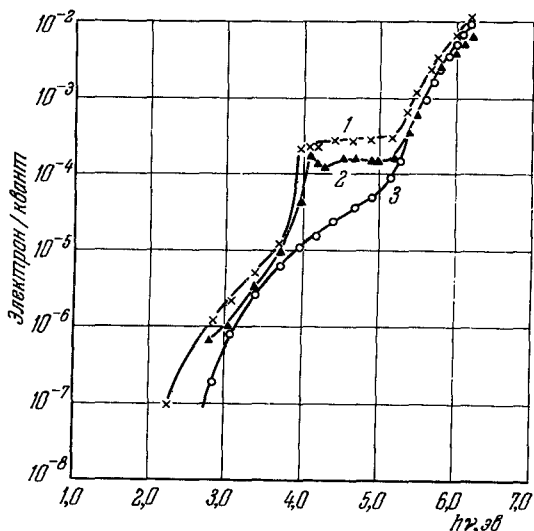


Рис. 4.3. Спектральные распределения фотоэмиссии для ВаО, полученного: пиролизом ВаСО₃ (1), окислением металлического Ва (2) и испарением ВаО с Pt-ленты (3). Толщина последнего из образцов была порядка 10^{-6} см. Для таких тонких слоев структура вблизи края поглощения при 3,8 эВ часто не проявляется, вероятно, из-за распада экситонов у поверхности [8].

квантового выхода высшего фотоэффекта от энергии квантов. На рис. 4.3 показаны значения квантового выхода, полученные для окислов, приготовленных разными ме-

тодами. На кривых заметны две области быстрого роста фототока. Одна ступенька получается при $h\nu > 5 \text{ эв}$. Этот участок кривых почти не зависит от способа приготовления ВаО, квантовый выход достигает таких больших значений, как 10^{-2} электрон/квант. Все это указывает, что при $h\nu > 5 \text{ эв}$ фотоэлектроны эмиттируются из

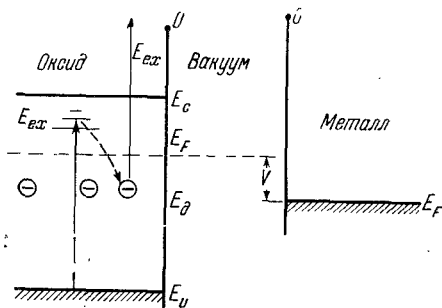


Рис. 4.4. «Столкновение» экситона с примесными центрами и выход электрона в вакуум.

валентной зоны окисла. Таким образом, край валентной зоны в ВаО находится ниже уровня вакуума приблизительно на $5,1 \text{ эв}$.

Ступенька при $h\nu \approx 3,8 \text{ эв}$ совпадает с появлением пиков на кривой поглощения, которые объясняют переходом электронов на экситонные уровни. Внешний фотоэффект в области энергий от $3,8$ до $5,1 \text{ эв}$ можно объяснить «столкновением» экситона с примесным центром, при котором экситон передает свою энергию локализованному на центре электрону. Образующийся при ионизации центра электрон проводимости первоначально может обладать энергией, достаточной, чтобы преодолеть барьер между дном зоны проводимости кристалла и уровнем вакуума (рис. 4.4). Квантовый выход в этом интервале энергий довольно сильно меняется от образца к образцу, как и следовало ожидать, если связывать фотоэффект с присутствием примесей. Поскольку небольшой квантовый выход наблюдался во многих случаях, начиная с энергий $h\nu \approx 1,5 \text{ эв}$, какие-то примесные уровни должны лежать

ниже уровня вакуума всего на 1 эв с десятыми. Впрочем, не исключено, что слабый фототок при малых энергиях связан с наличием каких-то поверхностных уровней.

Дополнительная информация о положении энергетических уровней и уровня Ферми в ВаО может быть получена, если исследовать зависимость фототока от напряжения на коллекторе электронов (V на рис. 4.4). Соответствующие кривые из работы [8] показаны на рис. 4.5 для

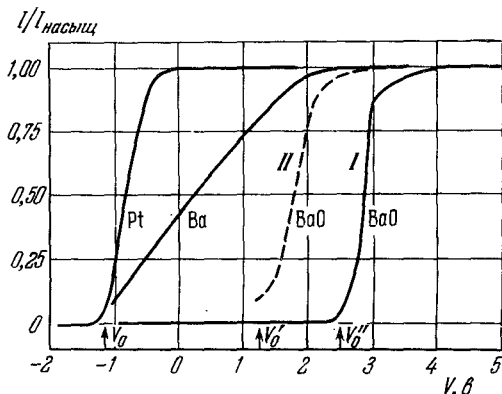


Рис. 4.5. Распределение фотоэлектронов по скоростям для ВаО и металлов Pt и Ва, $h\nu = 5,80$ эв, $T = 300^\circ$ К. Кривая II получена для сильно окисленного образца при $T \approx 650^\circ$ К. [8].

энергии квантов 5,8 эв и $T = 300^\circ$ К. Энергетическая диаграмма, поясняющая рис. 4.5, показана на рис. 4.6. Положение уровней на рис. 4.6 соответствует напряжению V_0 — порогу фототока на коллектор. Сравнивая напряжение задержки V_0 для полупроводника с напряжением задержки V_0 , полученным в тех же условиях ($h\nu = 5,8$ эв) для металла (рис. 4.5), можно определить положение уровня Ферми в полупроводнике относительно верхнего края валентной зоны

$$E_F'' - E_v = V_0'' - V_0.$$

Для образца I с потенциалом V_0'' уровень Ферми лежит

приблизительно на $3,5$ эв выше края валентной зоны, а для образца *II*, специально обработанного кислородом и прогретого до 650°K , уровень Ферми лежит на $2,4$ эв выше края валентной зоны (потенциал задержки V_0'). Воспользовавшись тем, что, как было показано раньше, край валентной зоны лежит на $5,1$ эв ниже уровня вакуума, можно определить работу выхода образцов BaO: для образца *I* полная работа выхода, определенная таким образом, оказывается равной $1,6$ эв, а для образца, обработанного кислородом, — $2,7$ эв.

Напряжение на коллекторе, при котором ток фотоэмиссии насыщается, больше, чем V_0' , приблизительно на $0,6$ эв. Это является дополнительным подтверждением того, что край валентной зоны BaO лежит ниже уровня вакуума на $5,1$ эв, так как в этом случае при $h\nu = 5,8$ эв разброс фотоэлектронов по энергиям должен составлять $0,7$ эв.

При нагревании образцов окисла от 300°K до 600°K кривые задержки фотоэлектронов почти не сдвигались.

Данные, полученные в [8], хорошо согласуются с работой Де-Вора и Дьюдни [9], которые измеряли фотопроводимость и фотоэмиссию при разных температурах и стадиях активации оксидного катода. Для измерения фотопроводимости внутрь оксида вставлялась спираль из платиновой проволоки диаметром 25 мкм . На рис. 4.7 показаны кривые фотопроводимости, на рис. 4.8 — фотоэмиссии в зависимости от энергии квантов при постоянной интенсивности падающего света на разных стадиях активации прогревом с отбором тока. Ричардсоновские кривые, полученные на разных этапах активации, показаны на рис. 4.9. Из рис.

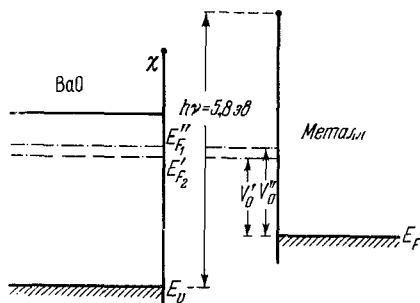


Рис. 4.6. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая анализ фотоэлектронов по скоростям.

4.9 следует, что после третьей активации ток при 1000°K увеличился в 20 раз. Большие значения ричардсоновской работы выхода ($\varphi_p \sim 1,9 \text{ эв}$) и довольно низкие плотности тока указывают на то, что даже после всех манипуляций

оксидный катод находился в довольно неактивном состоянии.

Из рис. 4.7 видно, что по мере активации фотопроводимость растет во всей исследованной области спектра. Этот результат согласуется с точкой зрения, что при активации увеличивается количество донорных центров, которые могут ионизоваться либо непосредственно излучением, либо в результате каких-либо вторичных процессов, например, взаимодействия с экситонами. Другим возможным объяснением результатов эксперимента может быть увеличение времени жизни свободного электрона до захвата его ловушкой или до рекомбинации*). Однако из рис. 4.8 видно, что

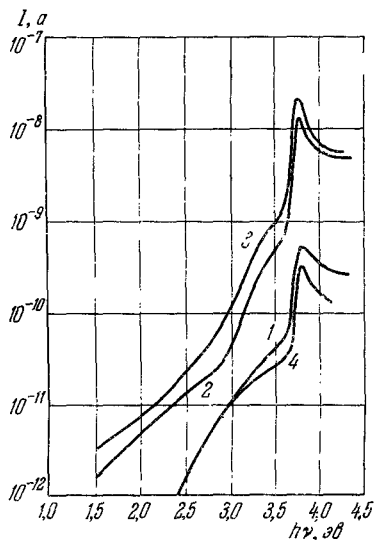


Рис. 4.7. Изменение фотопроводимости при активировании оксидного катода [9]:

1 — первая активировка, 2 — вторая активировка, 3 — третья активировка, 4 — неактивированный.

одновременно с фотопроводимостью растет и фотоэмиссия. Это лучше согласуется с предположением об увеличении концентрации донорных центров при активации.

Некоторые авторы [8, 9, 10] наблюдали увеличение фотоэмиссии в длинноволновой части спектра после освещения оксида кваптами с энергией около 4 эв . Однако сомнительно, чтобы метастабильные состояния, ответственные за это увеличение фотоэмиссии, играли заметную роль

*) Спад фотопроводимости при $h\nu > 3,8 \text{ эв}$ связан с увеличением поглощения, вследствие чего уменьшается фотопионизация между Pt-спиралью и металлическим керпом.

в работе оксидного катода, так как они отжигаются уже при температуре около 700°K . На рис. 4.8 пунктиром показана фотоэмиссия после активирования и отжига.

В более поздней работе Филиппа [11] паряду с измерением общего тока фотоэмиссии при разных энергиях падающих квантов проводился анализ фотоэлектронов по скоростям. Для этого прибор помещался в поперечное магнитное поле. Пучок фотоэлектронов проходил через отверстие в аноде и еще две щели шириной $0,5\text{ мм}$, расположенные по кругу диаметром 3 см , и попадал на коллектор, который находился при потенциале анода. Для увеличения разрешающей силы прибор работал при небольших анодных напряжениях ($5-8\text{ в}$).

Анализатор юстировался по току термоэлектронной эмиссии при разных температурах оксидного катода. При изменении температуры оксида максимум электронного тока через анализатор должен был смещаться на величину $k\Delta T$, т. е. на $0,86 \cdot 10^{-4}\text{ эв/град}$. Экспериментально наблюдался значительно больший сдвиг, что свидетельствовало об изменении работы выхода катода с температурой. Филипп снял зависимость тока эмиссии от температуры и определил ричардсоновскую работу выхода Φ_r и эффективное значение A^* . Если считать, что

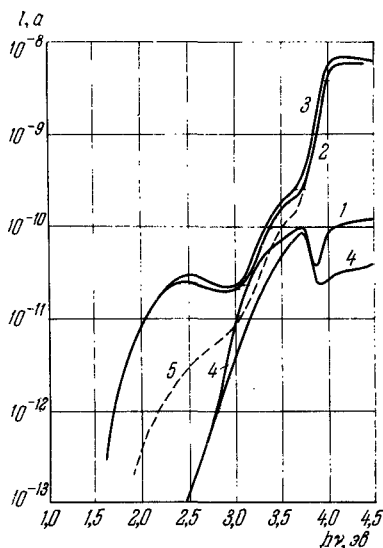


Рис. 4.8. Изменение фотоэмиссии при активировании. Перед измерениями оксид облучится ультрафиолетовыми квантами [9]:

1 — первая активировка, 2 — вторая активировка, 3 — третья активировка, 4 — неактивированный, 5 — после активировки и отжига.

$$A^* = A_0 \exp\left(-\frac{1}{k} \frac{d\Phi}{dT}\right), \quad (4.2.1)$$

Таблица 4.1

Сопоставление значений $d\varphi/dT$, полученных разными способами

φ , эВ	A^* , $\text{э.с.м}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$	j при 1000° К , а/с.м^2	φ при 1000° К ($A=120$), эВ	$\frac{d\varphi}{dT}$ из (4.2.1), эВ/град	$\frac{d\varphi}{dT}$ из функции распределения, эВ/град
1,8	0,53	$3,3 \cdot 10^{-4}$	2,3	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
2,1	3,07	$6,0 \cdot 10^{-5}$	2,4	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
2,8	760	$4,5 \cdot 10^{-6}$	2,6	$-1,6 \cdot 10^{-4}$	$-2,3 \cdot 10^{-4}$

и вычислить отсюда температурный коэффициент работы

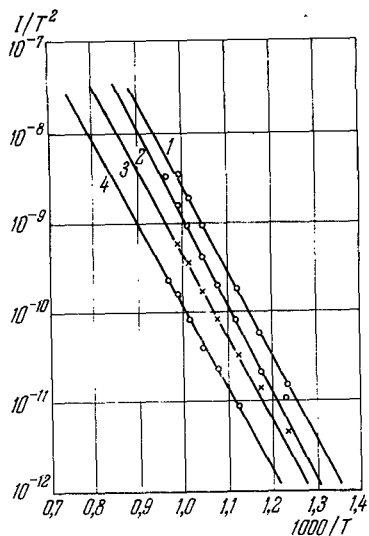


Рис. 4.9. Прямы Ричардсона на разных стадиях активирования того же оксидного покрытия, что на рис. 4.7 и 4.8 [9]:

1 — третья активировка, 2 — вторая активировка, 3 — первая активировка, 4 — неактивированный.

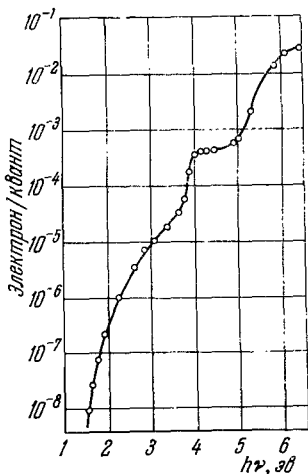


Рис. 4.10. Выход фотозлектронов на один фотон для BaO [11].

выхода $\frac{d\varphi}{dT}$, то он оказывается довольно близким к значению $\frac{d\varphi}{dT}$, определенному по температурному сдвигу

максимума функции распределения электронов (таблица 4.1 *)).

На рис. 4.10 из работы [11] для катода с эмиссией $5 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$ при 1000° К показана кривая квантового выхода, а на рис. 4.11 — соответствующее распределение фотоэлектронов по энергиям при разных энергиях квантов. Из рис. 4.11, а также других аналогичных кривых из работы Филиппа видно, что при энергиях, меньших $3,7 \text{ эв}$, в фотоэмиссии преобладают быстрые электроны, максимум энергии которых сдвигается приблизительно на такую же величину, на которую увеличивается $h\nu$. Начиная с энергии $3,9 \text{ эв}$ происходит резкое увеличение квантового выхода, и в токе эмиссии начинают преобладать медленные электроны с энергией около $0,2 \text{ эв}$. Филипп

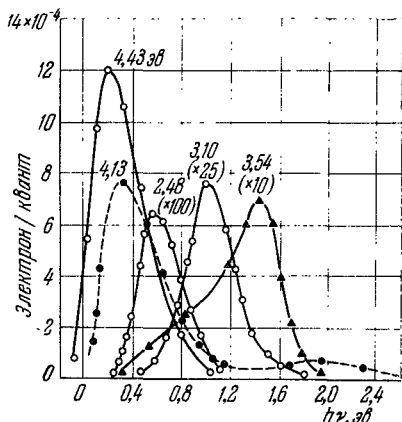


Рис. 4.11. Энергетическое распределение фотоэлектронов для BaO при пяти значениях энергии падающих квантов. Кривая выхода для этого катода аналогична кривой рис. 4.10. Ординаты некоторых из кривых умножены на коэффициент, указанный в скобках [11].

объясняет появление быстрых электронов прямой ионизацией донорного уровня, лежащего в объеме на глубине $\sim 2 \text{ эв}$ ниже уровня вакуума. По Филиппу эмиссия при энергиях меньше 2 эв вызвана размытием уровня вследствие влияния тепловых колебаний на энергию локализованного электрона [12]. Гипотеза о расширении линии 2 эв за счет тепловых колебаний подтверждается тем, что в этой области спектра фототок растет при увеличении температуры образца [11]. Однако нельзя исключить

*) Из таблицы видно, что Филипп работал с довольно неактивными катодами, так как они по ходу эксперимента подвергались воздействию кислорода.

возможность того, что допорный центр с энергией 2 эв , ответственный за появление быстрых электронов в фототоке, находится не в объеме, а на поверхности окисла [13]. Против объемной локализации говорит то, что при малом коэффициенте поглощения света в этой части спектра фотоэлектроны должны в значительной мере идти из глубины окисла. Но тогда при диффузии к поверхности, во-первых, электроны должны были бы растерять значительную часть своей первоначальной энергии и в фототоке преобладали бы медленные электроны и, во-вторых, квантовый выход был бы небольшим.

Появление медленных электронов в большом количестве при энергиях больше $3,9 \text{ эв}$ Филипп [11] объясняет взаимодействием экситонов с примесными центрами. Квантовый выход при этом велик, так как в этой области спектра сильно увеличивается коэффициент поглощения, экситоны образуются и взаимодействуют с примесными центрами недалеко от поверхности кристалла. Однако эмиттированные фотоэлектроны в этой области спектра имеют малые энергии. Это говорит о том, что быстрые свободные электроны, образующиеся при взаимодействии экситона с локальным центром, успевают в кристалле растерять часть своей энергии. При увеличении температуры фотоэмиссия в области экситонного поглощения уменьшается. Это может быть связано или с термической диссоциацией экситонов, или с ускорением обмена энергией между свободными электронами и решеткой в кристалле.

В работе [13] исследовалась фотоэмиссия оксидов, которые специально активировались пылением на их поверхность свободного Mg. При этом квантовый выход увеличился во всем спектре $h\nu < 5 \text{ эв}$ и в интервале энергий квантов от 4 до 5 эв достиг $3 \cdot 10^{-2}$ электрон/квант. Вследствие этого подъем при $h\nu > 5 \text{ эв}$ становится незаметным. При низких температурах (80° K) на кривой квантового выхода становятся хорошо заметными экситонные пики, которые ранее были обнаружены на кривых поглощения [2, 3, 6]. То обстоятельство, что коэффициент поглощения в области экситонных пиков не менялся при активации, а квантовый выход фотоэмиссии сильно увеличивался, можно рассматривать как еще одно подтверждение двухступенчатого (экситон-донорный центр) механизма фотоэмиссии.

В одной из последних работ, посвященных фотоэмиссии с ВаО, Даккер и Хенсли [14] применили усовершенствованную методику Филиппа [11] для анализа эмиттированных электронов по энергиям. В их опытах была уменьшена интенсивность падающего света, а между анодом и катодом вводился дополнительный электрод со щелью, чтобы электрическое поле у поверхности катода было близко к нулю*).

Благодаря увеличению разрешающей силы прибора, а также понижению температуры до 80°K Даккер и Хенсли [14] наблюдали более сложную структуру распределения фотоэлектронов по энергиям, чем Филипп [11].

На рис. 4.12 черными кружками показана зависимость квантового выхода от кинетической энергии эмиттированных электронов при разных энергиях падающих квантов для оксида, активированного пропусканием тока при 1125°K . Белыми кружками показаны те же зависимости при напылении на оксид монослоя бария при комнатной температуре. Вертикальными линиями показано, что максимумы кривых смещаются по энергии на столько, на сколько меняется

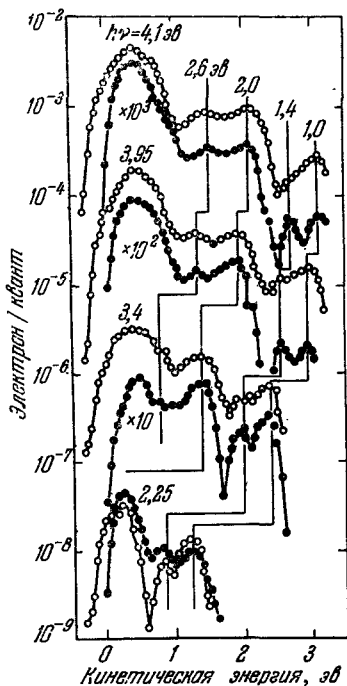


Рис. 4.12. Распределение энергии фотоэлектронов для двух катодов при четырех значениях энергии падающих фотонов. Все измерения произведены при температуре жидкого азота [14].

*) Уменьшение напряженности поля на оксиде важно потому, что поле на поверхности зерен имеет составляющую, параллельную поверхности катода, вызывающую дополнительный разброс в энергии электронов.

энергия падающих квантов. Положение максимумов не изменилось от напыления бария, хотя фотоэмиссия при этом сильно возросла.

Даккер и Хенсли [14] интерпретируют полученные кривые как указание на существование в оксиде четырех донорных уровней, расположенных ниже уровня вакуума на 1,0; 1,4; 2,0 и 2,6 эв. Природа этих центров остается не вполне ясной. Один уровень может быть вакансией кислорода, занятой двумя электронами, другой может получиться при заполнении такой вакансии одним электроном. Но при этом остаются еще два уровня неизвестного происхождения.

Авторы [14] считают, что при напылении Ва на поверхность оксида в первую очередь должна была снизиться внешняя работа выхода χ . Если бы это было так, то при напылении Ва должны были смещаться максимумы на рис. 4.12. В действительности максимумы не смещаются, но интенсивность фототока увеличивается на два-три порядка во всем спектре. Таким образом, при напылении Ва скорее увеличилась концентрация донорных центров, чем изменилось их положение относительно энергетического уровня вакуума. Не исключено также, что часть фотоэмиссии идет с поверхностных уровней оксида.

Резюмируя кратко изложенные факты, можно считать твердо установленным экситонное поглощение у ВаО при $h\nu \sim 3,9$ эв и близких энергиях. Ширина запрещенной зоны, по-видимому, близка к 4,5 эв, а край валентной зоны находится ниже уровня вакуума приблизительно на 5,2 эв, что дает для внешней работы выхода значение около 0,7 эв. Однако с достаточной определенностью не удастся выяснить положение и природу разных донорных уровней в ВаО, хотя это очень важно для понимания физики оксидного катода.

§ 3. Оптические свойства окрашенных кристаллов

В настоящее время наибольшее распространение получила гипотеза, по которой активность оксидного катода связана с увеличением концентрации избыточного металла, создающего в решетке вакансии кислорода. Ионы металла, соседние с пустым узлом в подрешетке кисло-

рода, имеют избыточный заряд, который в нормальной решетке забирает ион кислорода O^{--} . Такая вакансия в решетке оксида аналогична F -центру в щелочногалоидных кристаллах [15], только F -центр в $NaCl$ в незаряженном состоянии имеет 1 электрон, а на кислородную вакансию в оксиде приходится 2 электрона (F^2 -центр)*). В щелочногалоидных кристаллах F -центры являются донорными уровнями с энергией возбуждения, соответствующей кванту в видимой части спектра. Благодаря этому кристаллы с F -центрами кажутся окрашенными, тогда как стехиометрические щелочногалоидные кристаллы не поглощают и не излучают в видимой части спектра и кажутся бесцветными. Аналогичным образом и кристаллы BaO , содержащие избыток металла, окрашиваются в голубой цвет [17].

Для введения в оксид избыточного количества металла кристалл BaO прогревают в замкнутом объеме в парах Ba . Давление паров Ba определяется по температуре самого холодного места стенок, где происходит конденсация металлического бария. Кристалл BaO находится при известной температуре в горячей части трубки. В опытах Тиммера [17] давление паров Ba менялось от $4 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-1}$ мм**), кристалл BaO имел температуру $1423^\circ K$ и $1473^\circ K$. Через несколько часов после достижения равновесия, о котором судят по равномерной окраске кристалла, образцы быстро охлаждаются закалкой [19]. Для исследования кристалл полируется в камере, тщательно защищенной от влаги. Окрашенные кристаллы можно получать прогревом не только в парах Ba , но также в парах Ca , Mg , Al и других восстановителей [20]. Это еще раз подтверждает, что окраска связана не с примесью, а с дефектами в решетке. При прогреве BaO в расплаве Ba кристаллы оксида окрашиваются на некоторую глубину в красный цвет [20]. Красные кристаллы получают также при медленном охлаждении раствора BaO в расплавленном металлическом

*) Наличие двух электронов, которые в основном состоянии должны иметь противоположно направленные спины, подтверждается тем, что F^2 -центры не имеют линии поглощения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [16].

**) Значения давлений исправлены согласно [18].

барии [21]. Красная окраска, по-видимому, связана с объединением кислородных вакансий [22].

При нагревании в вакууме до высокой температуры (800—1000° С) происходит довольно быстрое обесцвечивание кристалла, которое начинается с поверхности и затем распространяется внутрь. Наблюдение за динамикой окрашивания в парах Ва показывает, что окрашивание также начинается с поверхности и распространяется внутрь. Спроул и др. [22] измерили скорость движения окраски. Оказалось, что коэффициент диффузии центров окрашивания равен 10^{-8} см²/сек при $T = 1250^\circ \text{K}$ и имеет энергию активации 2,8 эв.

Типичная кривая поглощения для окрашенных кристаллов показана на рис. 4.13. По кривой поглощения можно вычислить концентрацию центров с помощью формулы См.кулы [20]:

Типичная кривая поглощения для окрашенных кристаллов показана на рис. 4.13. По кривой поглощения можно вычислить концентрацию центров с помощью формулы См.кулы [20]:

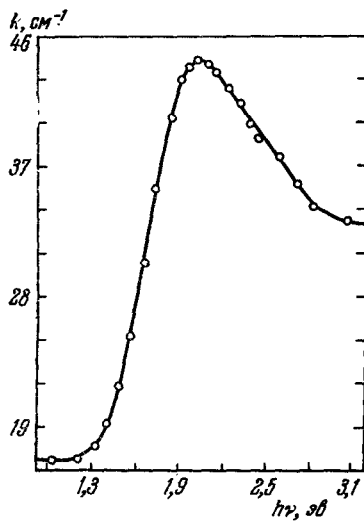


Рис. 4.13. Типичная кривая поглощения света в окрашенном монокристалле ВаО [17].

$$N_F = 1,29 \cdot 10^{17} \times \frac{nk_m W}{f(n^2 + 2)^2 4E + 2W}, \quad (4.3.1)$$

где N_F — число центров поглощения, n — показатель преломления, k_m — коэффициент поглощения в максимуме, W — ширина полосы, определяемая по уменьшению коэффициента поглощения до $k_m/2$, f — сила осциллятора, которая обычно лежит между 0,4 и 1,0, E — энергия кванта в максимуме поглощения.

На рис. 4.14 показана в двойном логарифмическом масштабе зависимость концентрации центров окраски от концентрации атомов Ва в газовой фазе. Оказалось, что концентрация центров окраски растет значительно медленнее, чем концентрация атомов Ва в газообразной

фазе N_v . Приблизительно

$$N_F = 1,5 \cdot 10^{13} N_v^{1/2}. \quad (4.3.2)$$

Наибольшая концентрация F -центров, полученная Тиммером, равна $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при максимальном давлении паров Ва около $10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$

В работе [22] сравнивается концентрация F -центров, вычисленная из оптических измерений по формуле Смакулы, с количеством избыточного Ва в решетке по данным химического анализа. Анализ проводился по методу Берденниковой [23]. Кристалл ВаО в изолированном объеме в вакууме обрабатывался парами воды. Затем избыточная вода вымораживалась и по давлению определялось количество избыточного водорода, выделившегося согласно реакции: $\text{Ва} + 2\text{Н}_2\text{О} = \text{Ва}(\text{ОН})_2 + \text{Н}_2$.

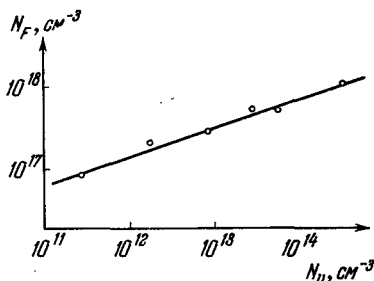


Рис. 4.14. Зависимость концентрации F -центров от концентрации атомов бария в паре [17].

Если положить силу осциллятора $f = 1/2$, то совпадение оптических и химических измерений оказывалось удовлетворительным. Это подтверждает, что в голубых кристаллах бóльшая часть избыточного бария не образует коллоидальных частиц.

Поглощение света в красных кристаллах ВаО измерялась Кейном [24]. На рис. 4.15 показана зависимость относительной прозрачности от энергии квантов [24] при комнатной температуре и температуре жидкого азота. При толщине кристалла $0,3 \text{ мм}$ коэффициент поглощения в максимуме при $T = 300^\circ \text{ К}$ равен 220 см^{-1} , что соответствует концентрации центров окраски $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($0,04 \text{ мол. \%}$) при силе осциллятора $1/2$. При понижении температуры полоса сужается, а максимум поглощения увеличивается. Это характерно для F -центров в ионных кристаллах, так как энергия электронов довольно сильно зависит от положения соседних с вакансией ионов, которые принимают участие в тепловых колебаниях и

могут довольно сильно смещаться из положения равновесия [25].

Поглощение света окрашенными кристаллами ВаО более подробно исследовалось в работе Доллофа [26]

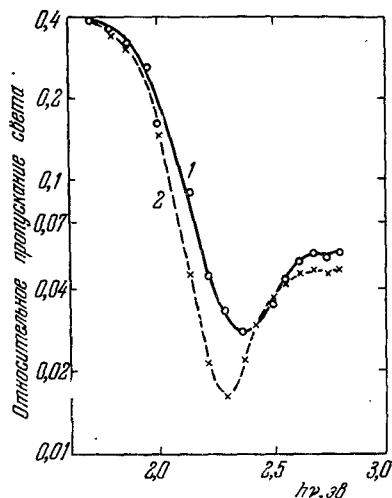


Рис. 4.15. Поглощение света в кристаллах ВаО, окрашенных в красный цвет [24]:

1 — при комнатной температуре; 2 — при температуре жидкого воздуха.

Из таблицы видно, что концентрация более мелких центров 1,2 эв растет быстрее, чем концентрация основных центров окраски с максимумом поглощения при $h\nu = 2$ эв.

(рис. 4.16) в широком диапазоне энергий $h\nu$ от 0,8 до 3,0 эв. Виден характерный пик поглощения при ~ 2 эв. При обесцвечивании кристаллов полоса поглощения исчезает. Это видно на рис. 4.16, где нижняя кривая получена для кристалла 4 после отжига при $T = 1000^\circ \text{K}$ в течение 80 час. По мере роста пика (рис. 4.16) заметно увеличивается и поглощение в более длинноволновой части спектра, где затем появляется новая полоса при $h\nu \approx 1,2$ эв. Концентрации соответствующих центров, вычисленные по формуле Смакулы, приводятся в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Номер кристалла	Концентрация центров 2 эв	Концентрация центров 1,2 эв
7	$3,2 \cdot 10^{16}$	—
4	$1,9 \cdot 10^{17}$	—
5	$3,8 \cdot 10^{17}$	$8,4 \cdot 10^{15}$
5*	$5,7 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{16}$
9	$7,4 \cdot 10^{17}$	$6,1 \cdot 10^{16}$

В еще более широком интервале энергий $h\nu$ (от 0,5 до 3,5 эв) поглощение в окрашенных кристаллах ВаО исследовалось Дэшем [20]. На рис. 4.17 приводится полученная им спектральная зависимость коэффициента поглощения для кристалла ВаО, прогретого в парах Ва при температуре 1000°C в течение одного часа. Следует отметить, что у Дэша коэффициент поглощения получился в несколько раз меньше, чем у Доллофа. Поэтому при толщине образца 0,7 мм Дэш был вынужден вводить поправку на рассеяние света неровностями на поверхности кристалла, особенно в области малых длин волн. Эта поправка определялась отдельно по прозрачности неокрашенного кристалла. Кривая 3 на рис. 4.17 дает значения коэффициента поглощения, скорректированные с учетом рассеяния света.

На рис. 4.18 (кривая 1) показана для сравнения зависимость коэффициента поглощения кристалла Дэша [20] до обработки в парах Ва. Видно, что поглощение очень мало, особенно в дальней инфракрасной области спектра. Однако и в неокрашенном кристалле кривая поглощения имеет структуру: при $h\nu \approx 1,5$ эв максимум, а при $h\nu \approx 0,8$ эв небольшое плато. Из сравнения рис. 4.17 и 4.18 видно, что при окрашивании всегда появляется сильный пик поглощения при энергиях ~ 2 эв и увеличивается поглощение во всей области примесного поглощения. В опытах Дэша в области энергий, меньших 0,5 эв, в окрашенных кристаллах обнаруживается

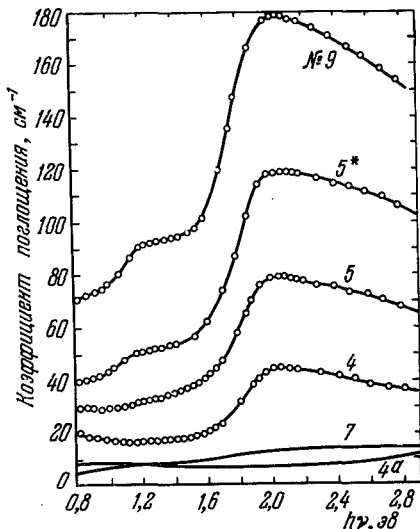


Рис. 4.16. Поглощение света различными окрашенными кристаллами ВаО [26]. См. табл. 4.2. Кривая 4а после отжига кристалла 4.

еще один пик поглощения, который отсутствует в неокрашенных кристаллах и потому вряд ли связан с кристаллической решеткой BaO , а скорее указывает на появление в окрашенных кристаллах какого-то нового электронного уровня, близкого ко дну зоны проводимости, с концентрацией порядка 10^{17} см^{-3} , либо на заполнение какого-то «старого» электронного уровня вследствие подъема уровня Ферми в окрашенных кристаллах и приближения его ко дну зоны проводимости. Возможно, этот уровень как-то влияет на положение уровня Ферми и, следовательно, на термоэлектронную эмиссию BaO — сам автор [20] этот вопрос не обсуждает.

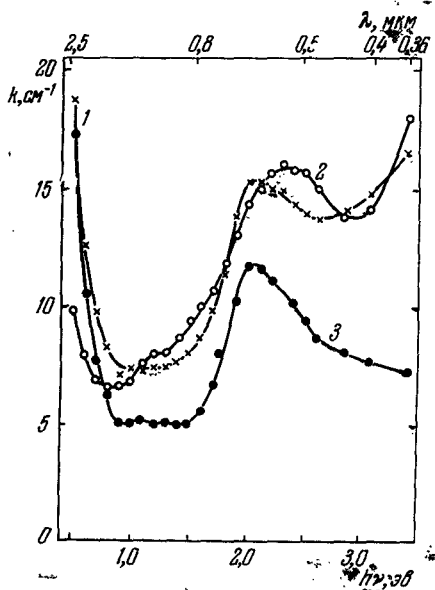


Рис. 4.17. Поглощение света в инфракрасной и видимой частях спектра в кристалле, прогретом в парах бария [20].

Кривая 1 получена при комнатной температуре, 2 — при 160°C , кривая 3 — скорректированная на рассеяние света.

Помимо окрашенных кристаллов Дэш [20] изучал оптическое поглощение в кристаллах BaO , облученных рентгеновскими квантами. Сравнительно большие дозы рентгеновского облучения не приводили к окрашиванию кристаллов BaO в отличие от щелочногалоидных кристаллов, хотя общее поглощение света увеличивалось (рис. 4.18, кривая 2). Это увеличение мало меняется при замене рентгеновского облучения ультрафиолето-

проводимости, с концентрацией порядка 10^{17} см^{-3} , либо на заполнение какого-то «старого» электронного уровня вследствие подъема уровня Ферми в окрашенных кристаллах и приближения его ко дну зоны проводимости. Возможно, этот уровень как-то влияет на положение уровня Ферми и, следовательно, на термоэлектронную эмиссию BaO — сам автор [20] этот вопрос не обсуждает.

При обработке BaO парами Mg , Ca и Al кривая поглощения имеет аналогичный вид с пиком при $h\nu \approx 2 \text{ эв}$ и резким подъемом при энергии, приближающейся к $0,5 \text{ эв}$ (рис. 4.19) [20].

Помимо окрашенных кристаллов Дэш [20] изучал оптическое поглощение в кристаллах BaO , облученных рентгеновскими квантами. Сравнительно большие дозы рентгеновского облучения не приводили к окрашиванию кристаллов BaO в отличие от щелочногалоидных кристаллов, хотя общее поглощение света увеличивалось (рис. 4.18, кривая 2). Это увеличение мало меняется при замене рентгеновского облучения ультрафиолето-

вым, а также при увеличении дозы рентгеновских квантов.

Поглощение, вызванное жестким излучением, быстро исчезало под действием инфракрасного излучения. По-видимому, увеличение поглощения при $h\nu \approx 1,5$ эв и вообще в инфракрасной области спектра при облучении

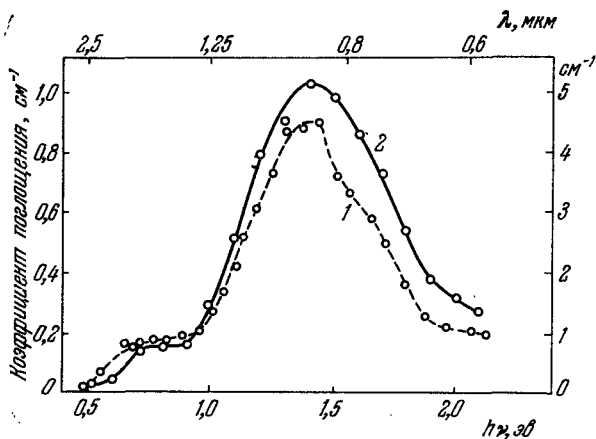


Рис. 4.18. Поглощение света в монокристаллах BaO до обработки в парах Ва (кривая 1, левая шкала) и после облучения рентгеновскими квантами (кривая 2, правая шкала) [20].

связано не с появлением новых центров, как в щелочно-галогидных кристаллах, а с заполнением верхних донорных уровней, лежащих выше уровня Ферми, свободными электронами, образующимися под действием жесткого излучения. С этой точки зрения легко понять, почему кривая поглощения после облучения очень похожа на кривую необлученного кристалла. А быстрое уменьшение поглощения под действием инфракрасного света объясняется переходом электронов в зону проводимости, где выше вероятность рекомбинации. На существование метастабильных электронных уровней в BaO указывают также опыты по люминесценции и фотопроводимости (см. ниже). Можно также предположить, что фотопоглощение,

стимулированное жестким

облучением, получается вследствие захвата локальным уровнем не электрона проводимости, а дырки.

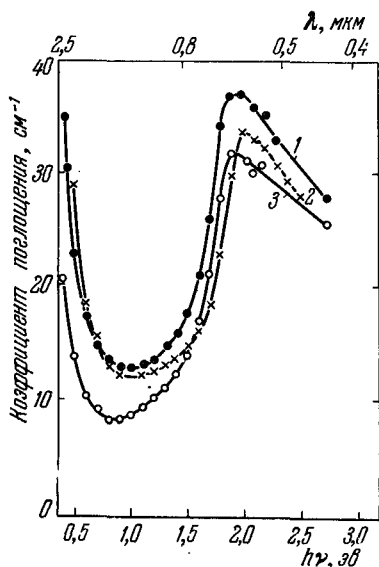


Рис. 4.19. Поглощение света в инфракрасной и видимой частях спектра в кристаллах, прогретых в парах:

1 — Al, 2 — Mg и 3 — Ca [20].

меньшие подвижность и время жизни. Фотопроводимость кристаллов BaO измерялась в работе Спрулла и Тэйлора [27], Дэша [20] и других.

На рис. 4.20 показана спектральная зависимость фотопроводимости от $h\nu$, полученная в [20] для свежесвыращенного кристалла BaO — кривая 1. Кривая 2 на рис. 4.20 показывает фотопроводимость того же образца при одновременном облучении кристалла ультрафиолетовым светом*). При построении кривых фотопроводимости относилась к количеству падающих на кристалл квантов. Видно, что фотопроводимость начинается с $h\nu = 1,1$ эв,

*) Аналогичная картина наблюдалась и при облучении рентгеновскими квантами,

§ 4. Фотопроводимость

Изучение фотопроводимости одновременно с поглощением дает дополнительную информацию о положении уровней в кристалле и о характере электронных переходов под действием излучения, так как увеличение электропроводности связано с образованием свободного электрона или дырки. Фотопроводимость дает возможность отделить поглощение света поверхностными уровнями от объемного поглощения, потому что на поверхности избыточные носители тока имеют

довольно плавно увеличивается с ростом энергии квантов. При $h\nu = 2,5$ эв и $h\nu = 2,7$ эв на кривой заметны ступеньки. При облучении ультрафиолетом фотопроводимость увеличивается во всем спектре, порог чувствительности сдвигается в область меньших энергий до $h\nu = 0,7$ эв.

Можно думать, что фотопроводимость ВаО в области не очень больших энергий связана скорее со свободными электронами, чем с дырками. Кристаллы ВаО, выращенные в вакууме, всегда имеют электронную термо-э.д.с. и электропроводность. Следовательно, уровень Ферми лежит ближе к дну зоны проводимости, чем к краю валентной зоны. Поэтому при $h\nu$ порядка 1,1—2,0 эв представляются более вероятными переходы электронов с заполненных донорных уровней в зону проводимости, чем из валентной зоны на свободные акцепторные уровни. При облучении ультрафиолетовыми квантами рождаются одновременно электроны и дырки, которые затем захватываются

дополнительными ловушками. Фотопроводимость связана с переходом электронов или дырок из ловушек в зону. Однако и при облучении фотопроводимость, по-видимому, в основном создается свободными электронами, которые должны иметь меньшую эффективную массу, большую подвижность и большее время жизни.

Для объяснения рис. 4.20 можно предположить, что уровень Ферми в кристалле проходит где-то на глубине порядка 1,2 эв. Максимум фотопроводимости при $h\nu \approx 0,8$ эв у кристалла во время облучения можно связать с заполнением соответствующего донорного уровня, который обычно лежит выше уровня Ферми и потому не



Рис. 4.20. Спектральная зависимость фотопроводимости для свежеращенного кристалла ВаО [20] (кривая 1); то же при одновременном облучении ультрафиолетом (кривая 2).

проявляется в проводимости. Рост фотопроводимости при энергии квантов около $1,5 \text{ эв}$ хорошо коррелирует с пиком поглощения в этой части спектра (рис. 4.18). Фотопроводимость при облучении увеличивается примерно в том же соотношении, что и поглощение в этой части спектра.

Труднее понять рост фотопроводимости в интервале $h\nu$ от $1,6$ до $2,1 \text{ эв}$, так как поглощение на этом участке

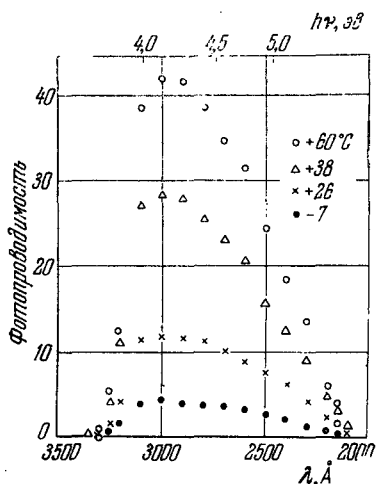


Рис. 4.21. Спектральное распределение фотопроводимости в произвольных единицах для разных температур [27].

при малых, особенно при $h\nu > 3 \text{ эв}$.

Дэш [20] проводил специальные опыты, чтобы проверить, что измеряемая фотопроводимость является объемным, а не поверхностным эффектом. Например, в вакуумную камеру с кристаллом ВаО впускался сухой воздух при атмосферном давлении. Фотопроводимость при этом не изменялась, хотя состояние поверхности должно было измениться.

Спроул и Тэйлор [27, 28] наблюдали резкое увеличение фотопроводимости при $h\nu > 3,8 \text{ эв}$ в области экситонного поглощения света (рис. 4.21). Фотопроводи-

мость спектра уменьшается. Возможно, максимум в поглощении на рис. 4.18 связан не с переходом электрона с локального уровня в зону, а с переходом на возбужденный уровень с основного уровня локального центра, расположенного ниже зоны на расстоянии около 2 эв .

Быстрое увеличение фотопроводимости при $h\nu \approx 2,6 \text{ эв}$ может быть связано с еще каким-то локальным уровнем, по-видимому, тоже донорным. При больших энергиях относительное увеличение фотопроводимости при облучении становится значительно меньшим, чем

мость в этой области спектра довольно быстро растет с увеличением температуры кристалла, что, по-видимому, связано с увеличением вероятности термической диссоциации экситона.

Сильное уменьшение фотопроводимости при $\lambda < 2500 \text{ \AA}$ (рис. 4.21) совпадает с началом собственного поглощения света. Вследствие роста коэффициента поглощения носители рождаются ближе к поверхности, где выше концентрация дефектов и потому больше вероятность захвата и рекомбинации фотоэлектронов.

В работе Дэпа [20] сравнивается фотопроводимость окрашенных (голубого и красного) и прозрачных кристаллов ВаО (рис. 4.22). Прозрачные кристаллы во время измерения облучались ультрафиолетовым светом. В области энергий от 0,6 до 1,2 эв получают близкие значения фотопроводимости. Это указывает на то, что верхние (мелкие) донорные уровни не связаны непосредственно с центрами окраски. Просто в прозрачных кристаллах они свободны, а в окрашенных — заполнены вследствие подъема уровня Ферми.

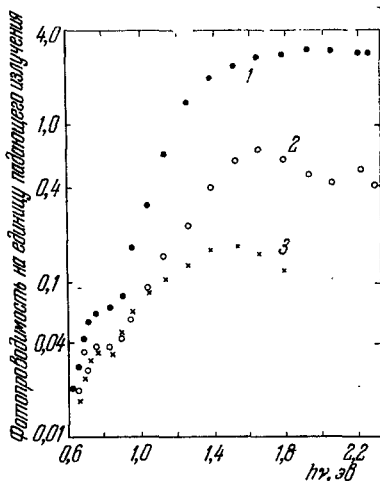


Рис. 4.22. Фотопроводимость голубого (2) и красного (3), а также прозрачного (и облученного) (1) кристаллов ВаО [20].

§ 5. Люминесценция

Люминесценцией называется испускание света возбужденными кристаллами. При возбуждении пучком электронов говорят об электролюминесценции, при возбуждении электромагнитным излучением — о фотолюминесценции. Явление люминесценции само по себе представляет большой практический интерес. В случае

оксидного покрытия катодов оно дает также дополнительные сведения о положении локальных электронных уровней энергии.

При электролюминесценции пучок быстрых электронов создает в кристалле электронно-дырочные пары. Кинетическая энергия электронов и дырок довольно быстро приходит в тепловое равновесие с решеткой. Затем электроны и дырки начинают захватываться свободными локальными уровнями. Если концентрация ловушек невелика, то испускание излучения при переходах электронов с одного локального уровня на другой представляется довольно маловероятным процессом. Более вероятным представляется переход между локальным уровнем и зоной или в одном локальном центре с возбужденного уровня на основной. В действительности часто структура в спектре люминесценции получается сильно размазанной, даже при низких температурах, поэтому интерпретация данных отнюдь не однозначна. С ростом температуры интенсивность люминесценции уменьшается, так как с увеличением амплитуды тепловых колебаний растет вероятность безызлучательных переходов с передачей энергии колебаниям решетки. После этих предварительных замечаний перейдем к изложению экспериментальных данных. На рис. 4.23, *a* и *б* показаны спектры люминесценции, полученные Стоутом [29] при облучении поликристаллов ВаО (образованных при разложении карбонатов обычным образом) электронами с энергией 1000 *e* при токе 50 *ма*. Видно, как по мере понижения температуры линии люминесценции становятся более интенсивными и резкими и несколько сдвигаются в сторону больших энергий*). Помимо довольно резких линий 0,345 *мкм* (3,6 *эв*) и 0,465 *мкм* (2,7 *эв*), Стоут нашел линии 0,550 *мкм* (2,3 *эв*); 0,595 *мкм* (2,1 *эв*); 0,650 *мкм* (1,9 *эв*) и 0,700 *мкм* (1,8 *эв*) — все энергии при комнатной температуре. Время послесвечения оказалось около 1 *мксек*. Чтобы сделать интерпретацию данных более однозначной, измеряли изменение интенсивности линий при активации оксидного покрытия током и дезактивации прогревом в СО₂. Оказалось, что при активации увеличива-

*) Особенно растет интенсивность линии 0,465 *мкм*.

лась интенсивность линии $3,6 \text{ эв}$ и уменьшалась интенсивность пика $2,7 \text{ эв}$.

Так как при активации увеличивается концентрация донорных уровней и поднимается уровень Ферми, то

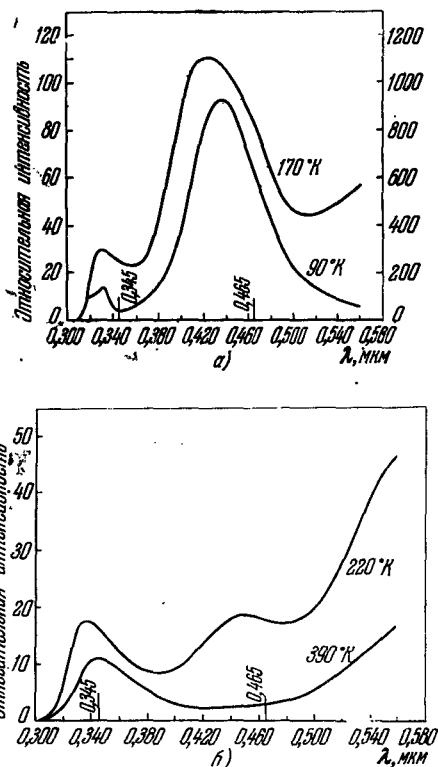


Рис. 4.23. Спектр люминесценции поликристаллов BaO при температурах:

а) 90° (правая шкала) и 170°K ; б) 220 и 390°K .

усиление интенсивности линии люминесценции $3,6 \text{ эв}$ можно объяснить тем, что она излучается при переходе электрона с донорного уровня на место дырки в валентной зоне,

Особенности поведения линии люминесценции с энергией 2,7 эв можно понять, если предположить, что свечение связано с переходом электрона с акцепторного уровня на место дырок в валентной зоне*). При понижении температуры интенсивность полосы 2,7 эв должна

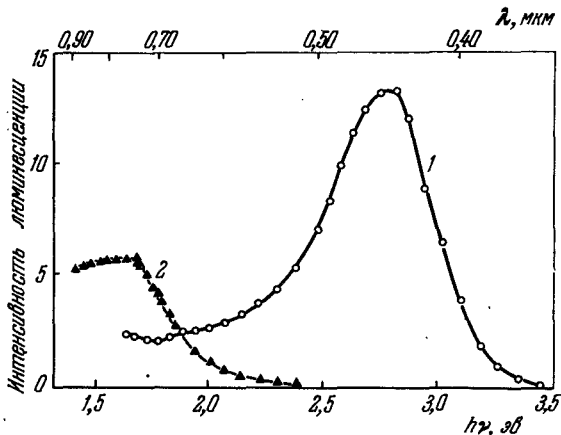


Рис. 4.24. Спектр люминесценции BaO ($T = 80^\circ \text{K}$) при возбуждении ультрафиолетовым облучением с $h\nu = 5 \text{ эв}$ (кривая 1) и $h\nu = 3,05 \text{ эв}$ (кривая 2) (интенсивность люминесценции в произвольных единицах) [31].

увеличиваться, так как акцепторный уровень с электроном имеет отрицательный заряд и притягивает дырку. А по мере активации оксида можно ожидать уменьшения концентрации акцепторных центров.

Эксперименты Стоута были повторены Хейнце [30] с сотрудниками, получившими аналогичные результаты на большем количестве оксидов (BaO, SrO, CaO, (BaSr)O).

Следует подчеркнуть, что спектр люминесценции носит сложный характер и содержит ряд более слабых линий, а предложенные объяснения, конечно, не являются однозначными, а просто представляются одним из возможных предположений.

*) Акцепторный уровень заполнен, потому что имеются в большом количестве донорные уровни, и он оказывается ниже уровня Ферми.

Люминесценция BaO под действием электромагнитного излучения исследовалась при $T = 80^\circ \text{K}$ Джонсом и Ми [31]. На рис. 4.24 показан спектр люминесценции при облучении оксидного покрытия фотонами с энергией 5 и 3,05 эв.

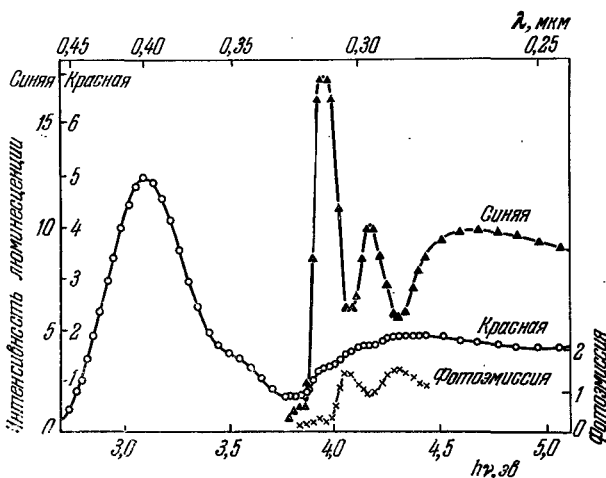


Рис. 4.25. Интенсивность красной и синей линий люминесценции BaO (в максимуме) и фотоэмиссии в зависимости от энергии возбуждающих фотонов ($T = 80^\circ \text{K}$) [31].

В первом случае наблюдается довольно резкий максимум в области $h\nu \sim 2,8 \text{ эв}$ (синее свечение), во втором — широкий спектр со слабым максимумом при $h\nu \sim 1,65 \text{ эв}$ (красное свечение). На рис. 4.25 показана зависимость максимума люминесценции и фотоэмиссии от энергии возбуждающих квантов (при одинаковом количестве падающих квантов).

Хотя результаты по фотолюминесценции трудно однозначно интерпретировать, линию 2,8 эв можно, видимо, отождествить с наблюдавшимся Стоутом пиком 2,7 эв, который выше истолковывался как переход с акцепторного уровня в валентную зону. Порог возбуждения этой линии совпадает с порогом экситонного возбуждения.

Образовавшиеся экситоны могут диссоциировать и создавать электроны и дырки.

Интересно отметить, что минимумы люминесценции приходится на максимумы фотоэмиссии. По-видимому, максимумы фотоэмиссии совпадают с максимумом поглощения, так как вероятность выхода электрона тем больше, чем ближе он к поверхности. Однако следует ожидать, что у поверхности будет больше и вероятность безызлучательной рекомбинации.

Что касается красной полосы люминесценции, то она, возможно, связана с переходом электрона из зоны проводимости на какой-то донорный уровень. Электрон проводимости может получаться при $h\nu < E_g$ за счет ионизации донорного или акцепторного центра, а при $h\nu > E_g$ — одновременно с дыркой. С этой точки зрения становится понятным усиление красной люминесценции в области экситонного поглощения.

§ 6. Энергетические уровни ВаО по оптическим данным

Результаты оптических измерений, изложенные в предыдущих параграфах, позволяют сделать некоторые выводы о ширине запрещенной зоны ВаО и положении некоторых локальных уровней (рис. 4.26).

Из спектральной кривой фотозлектронной эмиссии следует [8], что край валентной зоны ВаО находится ниже уровня вакуума приблизительно на 5,0—5,2 эв. Экситонные пики поглощения соответствуют энергиям 3,8; 4,0 и 4,3 эв. Следовательно, ширина запрещенной зоны E_g во всяком случае больше 4,3 эв. По-видимому, E_g ненамного превышает энергию экситонов. Во всяком случае при энергиях порядка 4,8 эв становится заметным рост коэффициента поглощения, связанный с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости, на фоне общего большого поглощения порядка 10^5 см^{-1} . Таким образом, ширина запрещенной зоны в ВаО должна быть близка к 4,5 эв*). Отсюда получается, что вели-

*) Если, например, экстраполировать на нуль край поглощения по данным из работы [27], то получается $E_g \approx 4,6 \text{ эв}$.

чина сродства к электрону, т. е. расстояние от дна зоны проводимости до уровня вакуума, $\chi \approx 0,7$ эв. Следует подчеркнуть, что значения энергии 5,2 и 4,5 эв получены из оптических переходов, при которых ионная решетка кристалла не успевает прийти в новое устойчивое состояние и не успевает следовать за изменением состояния

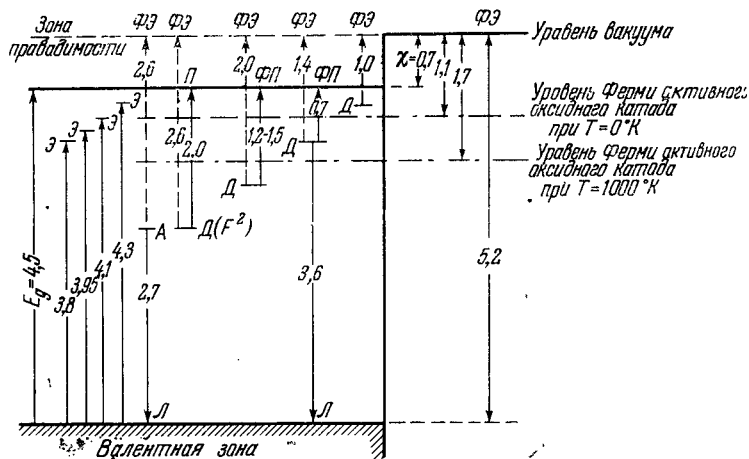


Рис. 4.26. Примерное расположение энергетических уровней в ВаО по данным:

фотоэмиссии (ФЭ), поглощения (П), люминесценции (Л), фотопроводимости (ФП). Положение уровня Ферми активного оксидного катода по данным термоэмиссии и контактной разности потенциалов. Д — донорные уровни, А — акцепторные и Э — экситонные. В скобках показана природа уровня, если она известна. Стрелки показывают направления наблюдающихся переходов. Когда возможны различные интерпретации переходов, стрелки проведены пунктиром.

электронной подсистемы. Термическая ширина запрещенной зоны должна быть меньше, чем оптическая, так как при термической генерации свободные носители тока образуются в поляронном состоянии, когда потенциальная энергия электрона и дырки уменьшена из-за деформации решетки, вызванной их электрическим полем (см. гл. VIII). Однако энергия образования полярона, по-видимому, значительно меньше, чем ширина запрещенной зоны ВаО.

Более сложной задачей, чем измерение ширины запрещенной зоны, является определение положения локальных

уровней и природы дефектов (или примесей) их образующих. При рассмотрении экспериментальных кривых нужно иметь в виду, что примесные уровни могут расширяться вследствие сильного взаимодействия электрона с окружающими ионами.

Из энергии порога фотопроводимости при облучении ультрафиолетовыми лучами [20] следует, что в кристаллах ВаО имеется донорный уровень, расположенный приблизительно на $0,7 \text{ эв}$ ниже зоны проводимости. У выращенных кристаллов ВаО этот уровень пустой, так как имеются какие-то компенсирующие акцепторные примеси и уровень химического потенциала расположен ниже этого уровня. При облучении этот уровень частично заполняется электронами через зону проводимости. Можно думать, что он ответствен за увеличение поглощения в окрашенных кристаллах, когда энергия квантов приближалась к значению $0,5 \text{ эв}$, которое наблюдал Доллоф [26] *).

Резкий подъем фотопроводимости наступает при $h\nu > 1 \text{ эв}$ (см. рис. 4.20). Фотопроводимость при $h\nu > 1 \text{ эв}$ заметна и в отсутствие ультрафиолетового облучения, так что этот уровень должен находиться не на много kT выше уровня Ферми. Следует, однако, иметь в виду, что свежевыращенный кристалл ВаО в опытах Дэша мог быть довольно неоднородным и расстояние от уровня Ферми до края зоны проводимости могло меняться от точки к точке. Хотя природа этих сравнительно неглубоких донорных уровней не вполне ясна, они не связаны непосредственно с центрами окраски кристаллов. Нельзя совсем исключить возможность, что именно они в активных оксидных покрытиях определяют положение уровня Ферми и работу выхода катода.

В окрашенных кристаллах всегда наблюдается довольно широкая полоса поглощения с центром около

*) Максимум поглощения соответствует не энергии ионизации примеси, а переходу из основного на первый возбужденный уровень. Поэтому порог фотопроводимости может быть сдвинут в коротковолновую область по отношению к максимуму поглощения. Спектральная зависимость фотопроводимости с одного уровня также должна иметь максимум из-за уменьшения сечения фотоионизации при относительно больших $h\nu$.

$h\nu \approx 2$ эв. Это единственный электронный уровень, природе которого можно считать известной: поглощение связано с образованием вакансий кислорода ($F^{(2)}$ -центр).

В работе Дэша [20] в спектре поглощения хорошо виден пик при $h\nu = 1,5$ эв. В кривой фотопроводимости обнаружены две ступеньки: при $h\nu = 2,6$ эв и $h\nu = 2,8$ эв. В окрашенных кристаллах Доллоф наблюдал пик поглощения при $h\nu = 1,2$ эв. Ряд уровней, лежащих на расстоянии 1,0; 1,4; 2,0 и 2,6 эв ниже уровня вакуума, наблюдал Хенсли [32]. Так как в хорошо активированном оксидном покрытии уровень Ферми при рабочих температурах находится ниже дна зоны проводимости приблизительно на 1 эв, глубокие донорные уровни вряд ли могут существенно влиять на работу выхода оксидных катодов.

Акцепторный уровень, расположенный над краем валентной зоны на 2,7 эв (рис. 4.26), нанесен в основном по данным люминесценции.

§ 7. Оптические исследования SrO и CaO

Оптические свойства окислов стронция и кальция изучались меньше, чем окиси бария, возможно, потому, что SrO и CaO имеют большую работу выхода, чем BaO. Поэтому ограничимся лишь кратким перечислением важнейших работ и результатов.

В ряде аналогичных полупроводниковых соединений почти всегда наблюдается рост ширины запрещенной зоны и энергии активации локальных центров при переходе от более тяжелых элементов к их более легким аналогам. Такая же картина качественно наблюдается при переходе от BaO к SrO и CaO.

Оптическое поглощение SrO изучали Спроул [33] и Золлвег [3]. Золлвег обнаружил в SrO пики экситонного поглощения при $h\nu = 5,71$; 5,81 и 6,12 эв, аналогичные BaO, но сдвинутые в сторону более коротких волн приблизительно на 1,8 эв. По-видимому, ширина запрещенной зоны SrO составляет что-то около 6,2 эв.

Экситонные полосы поглощения в CaO наблюдали Глазкок и Хенсли [32]. По их оценке ширина запрещенной зоны CaO приблизительно равна 7,7 эв.

Сродство к электрону χ у SrO и CaO, как и у BaO, вряд ли заметно отличается от 0,7 эв, поскольку твердый раствор (SrCa)O почти такой же хороший термоэлектронный эмиттер, как BaO.

Спектр электролюминесценции SrO и CaO снимался Хейнце [30]. Фотолюминесценцию CaO и SrO изучали Джонс и Ми [31, 37]. Люминесценция CaO с примесями исследовалась в ряде работ (см. обзор [34]).

Термоэлектронной и фотоэмиссии MgO посвящена работа [35]. По данным авторов ширина запрещенной зоны MgO равна приблизительно 8,7 эв, а сродство к электрону χ около 1 эв.

Спектры поглощения сульфидов, селенидов и теллуридов щелочноземельных металлов приводятся в работах Золлвега [3], а также Саума и Хенсли [36]. При увеличении атомного номера отрицательного иона экситонные пики смещаются в сторону меньших энергий. Фотоэлектрический эффект на BaTe исследовался в работе [38].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ОКСИДНОМ ПОКРЫТИИ КАТОДОВ

Как показали работы последних лет [1, 2], рассмотрение теплового режима и распределения температуры в тонком оксидном покрытии катодов может быть весьма существенным для понимания эмиссионных характеристик оксидного катода, особенно при снятии больших статических и импульсных токов. Авторы первых работ [3, 4] не учитывали, что оксидное покрытие должно обладать малым коэффициентом поглощения для теплового излучения, как всякий полупроводник с широкой запрещенной зоной и небольшой концентрацией свободных электронов (дырок). Вследствие методических ошибок значения теплопроводности в этих работах сильно завышены.

Правильная постановка задачи о распределении температуры в оксидном покрытии содержится в работах Хамакера [5]. Однако, не зная констант вещества, которые входили в полученные Хамакером формулы, трудно было сказать, насколько перепады температуры на тонком слое оксидного покрытия могут быть существенны для эмиссии катода.

Первые экспериментальные методики для измерения потоков тепла через тонкие слои оксида были разработаны в 50-х годах Вестоном [6] и Пенджелли [7]. Однако эффективная теплопроводность, измеренная по полному потоку тепла при высоких температурах (с учетом энергии излучения) может значительно отличаться от теплопроводности зерен оксида, которая в основном определяет температуру наружной эмиттирующей поверхности покрытия при разогреве слоя джоулевым теплом [8, 9].

§ 1. Теплопроводность твердых тел

Существует несколько механизмов переноса тепла в твердых телах, каждый из которых вносит свой вклад в измеряемую теплопроводность [10]. В диэлектриках и полупроводниках с широкой запрещенной зоной тепло

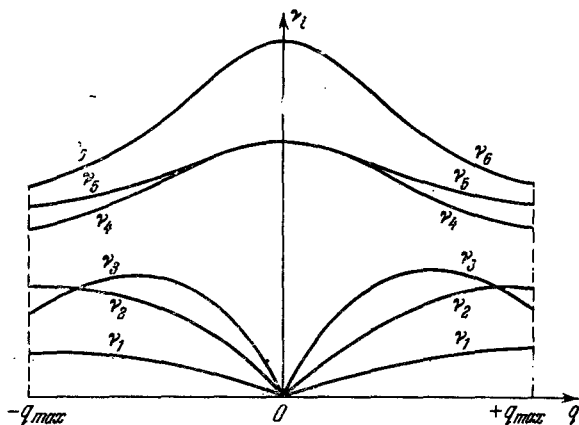


Рис. 5.1. Пример колебательного спектра кристалла.

в основном переносится колебаниями решетки. В теории кристаллической решетки показывается, что тепловое движение атомов может описываться в виде суперпозиции бегущих волн. При этом каждому значению волнового вектора q соответствует несколько частот колебаний $\nu_i(q)$, которые образуют разные ветви колебательного спектра кристаллов. На рис. 5.1 схематически показана зависимость ν от q по некоторому направлению в пространстве волновых векторов.

Как энергия любого колебательного движения, энергия колебаний решетки квантуется, т. е. может изменяться дискретными порциями, кратными $h\nu_i(q)$. Кванты энергии колебательного спектра твердого тела называются фононами. Можно показать, что количество ветвей колебательного спектра равно утроенному количеству атомов в элементарной ячейке кристалла. Таким образом, окислы щелочноземельных металлов с двумя

атомами в элементарной ячейке имеют шесть ветвей $v_i(\mathbf{q})$. Каждой ветви колебаний (и каждому \mathbf{q}) соответствует определенная поляризация колебаний, т. е. определенное направление движения и сдвиг по фазе атомов. Поскольку электронные оболочки практически безынерционно следуют за смещениями ядер атомов, количество колебательных степеней свободы на 1 см^3 равно $3n$ (n — количество атомов в 1 см^3). Нас интересуют только смещения ядер атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки, поэтому значения длин волн фононов можно ограничить некоторым минимальным значением, при котором соседние одинаковые атомы двигаются со сдвигом по фазе 180 град .

Таким образом, в случае простой кубической решетки физически разные значения проекций вектора \mathbf{q} : q_x, q_y, q_z ограничены значениями $\pm \frac{\pi}{a}$. В случае более сложных кристаллов значения \mathbf{q} лежат внутри некоторых многогранников, называемых зонами Бриллюэна, форма которых определяется геометрией решетки кристаллов. Количество состояний внутри зоны должно соответствовать количеству колебательных степеней свободы кристалла. Ветви, у которых $v \rightarrow 0$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$, называются акустическими, так как в пределе для длинных волн эти колебания переходят в обычные звуковые волны. Верхние ветви на рис. 5.1, частоты которых не стремятся к нулю при $\mathbf{q} \rightarrow 0$, называются оптическими ветвями.

При нагревании тела увеличивается количество фононов. Среднее количество фононов с энергией $h\nu$ определяется формулой Планка

$$\bar{n}_q = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (5.1.1)$$

так как фононы, как и световые кванты, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна.

Поток энергии, переносимой одним типом колебаний,

$$W_{qi} = h\nu_{qi} n_{qi} v_{qi}. \quad (5.1.2)$$

Можно показать, образуя, например, пакет волн, локализованный в пространстве, что энергия колебания

переносится с групповой скоростью, так что

$$v_{qi} = \nabla_q \omega_{qi}. \quad (5.1.3)$$

Так как $\hbar \omega_q = E_q$ — энергии фонона, то формула (5.1.3) полностью аналогична выражению, определяющему скорость движения электрона в кристаллической решетке.

Так как в кристалле положительное направление q ничем не отличается от отрицательного, то спектр колебаний симметричен относительно начала координат (рис. 5.1). При термодинамическом равновесии потоки энергии слева направо и справа налево равны, и результирующего потока энергии нет. Однако, если температура тела меняется, то количество фононов, идущих от горячего конца к холодному, будет больше, чем количество фононов, идущих в противоположном направлении. Отношение потока тепла через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту температуры, к величине этого градиента и есть теплопроводность κ :

$$\kappa = \frac{\sum_{q,i} W_{qix}}{\frac{dT}{dx} S}. \quad (5.1.4)$$

Так как скорость фононов близка к скорости звука, то температура в теле выравнилась бы очень быстро (за микросекунды или доли микросекунды, в зависимости от размеров тела), если бы длина свободного пробега фононов не ограничивалась разными процессами рассеяния. Тепловые волны в кристалле могут рассеиваться на дефектах кристаллической структуры, границах зерен, на атомах, имеющих другую массу (изотопы), а также друг на друге. Взаимодействие между фононами обуславливается тем, что силы, возникающие при отклонении атомов от положения равновесия, наряду с линейными членами содержат нелинейные, в первую очередь члены, квадратичные по смещению.

Чем интенсивнее тепловое движение атомов и чем больше атомы отклонены от положения равновесия, тем более микроскопически неоднородным становится кристалл и сильнее рассеиваются фононы.

Для вычисления теплопроводности нужно при наличии градиента температуры найти новые значения концентрации фононов с волновым вектором q , которые теперь не будут в точности равны равновесному планковскому распределению, так как от горячего конца к холодному должно идти больше фононов, чем в противоположном направлении.

Если обозначить через τ_q время релаксации фонона, то, как можно показать, поток тепла

$$W = - \sum_q \tau_q v_q h v_q \frac{dn_q^0}{dT} (v_q \nabla T). \quad (5.1.5)$$

Уравнение (5.1.5) справедливо не только для фононов, но и для световых квантов, электронов и любых частиц.

Время релаксации τ_q можно выразить через длину свободного пробега l_q . Если при столкновениях на длине свободного пробега полностью теряется первоначальное направление движения, то

$$\tau_q = \frac{l_q}{|v_q|}. \quad (5.1.6)$$

При рассеянии на дефектах, в частности, в неупорядоченных твердых растворах, длина свободного пробега фононов не зависит от температуры. Из (5.1.5) получается, что в этом случае при высоких температурах, когда $n_q^0 \approx \frac{kT}{h v_q}$, теплопроводность не должна меняться с температурой.

При рассеянии фононов на тепловых флуктуациях (т. е. друг на друге) время релаксации обратно пропорционально T при высоких температурах. Из (5.1.5) следует, что фононная теплопроводность в этом случае пропорциональна T^{-1} .

Кратко рассмотрим другие механизмы переноса тепла в твердых телах. Вклад электронов в общий поток тепла (электронная составляющая теплопроводности) по закону Видемана — Франца пропорционален электропроводности σ :

$$\kappa_e = L \left(\frac{k}{q} \right)^2 \sigma T, \quad (5.1.7)$$

где L — некоторое число. У металлов, где электронная теплопроводность преобладает, $L = \frac{\pi^2}{3}$ у невырожденных полупроводников обычно $L \approx 2$ [11].

При высоких температурах во многих полупроводниках и диэлектриках заметный вклад в общий поток тепла вносит электромагнитное излучение. Рассмотрение фотонной теплопроводности во многом аналогично рассмотрению фононной [12]. Нужно только учесть, что в теле с показателем преломления n скорость фотонов равна c/n (c — скорость света в вакууме) и частота ν связана с волновым вектором фотона в среде q условием $\nu = \frac{c|q|}{2\pi n}$.

Длина свободного пробега фотона может ограничиваться процессами поглощения излучения свободными электронами, связанными электронами и колебаниями решетки. Валентные электроны поглощают свет, только если энергия квантов больше ширины запрещенной зоны вещества. Колебания решетки поглощают излучение в основном в определенных полосах спектра вблизи частот оптических колебаний. Поэтому полупроводники с широкой запрещенной зоной и небольшой концентрацией свободных носителей прозрачны для теплового излучения. Так как длина свободного пробега фотонов равна обратной величине коэффициента поглощения, то по формуле (5.1.5) именно в прозрачных телах следует ожидать большого переноса тепла излучением.

В случае дисперсных сред таких, как снег, толченное стекло или пористое зернистое оксидное покрытие, длина свободного пробега фотонов ограничивается в основном не поглощением, а рассеянием излучения.

В предыдущих рассуждениях настоящего параграфа везде считалось, что длина свободного пробега мала по сравнению с линейными размерами тела. В этом случае неравновесная часть функции распределения мала, а условия на границах тела не влияют на локальную теплопроводность. Когда длина свободного пробега сравнима с размерами тела, как это часто бывает для фотонов в прозрачных материалах, задача обычно значительно усложняется.

§ 2. Перенос тепла в оксидном покрытии катода. Теория

Рассмотрим распределение температуры в слое оксида на металлическом керне (рис. 5.2). Вследствие высокой теплопроводности металла температуру на поверхности

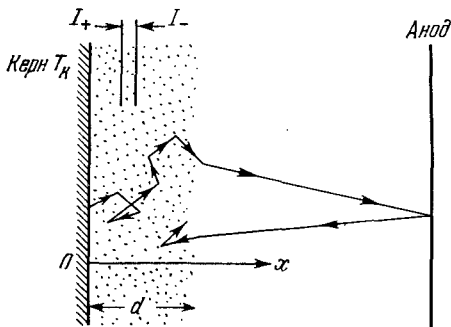


Рис. 5.2. К выводу формулы для распределения температуры в оксидном покрытии. Ломаная линия показывает путь одного из квантов излучения.

керна T_K можно считать постоянной. Тепловое излучение с керна, проходя сквозь оксид, рассеивается и частично поглощается зернами. Через границу оксид — вакуум кванты света, испытав преломление и частичное отражение, могут покинуть катод. Затем часть излучения, отразившись от анода, может возвратиться обратно на катод. На рис. 5.2 схематично показан путь одного фотона от керна до места поглощения его оксидом. По законам термодинамики всякое тело, поглощающее излучение, должно одновременно испускать фотоны, так как при полном тепловом равновесии эти процессы должны уравновешивать друг друга.

Так как анод значительно холоднее катода, то плотность теплового излучения в вакууме между электродами и в оксидном покрытии должна быть ниже, чем плотность равновесного термодинамического излучения при температуре T_K . Поэтому зерна оксидного покрытия

излучают больше фотонов, чем поглощают, и охлаждаются излучением. Дефицит тепла должен покрываться за счет тепла горячего ядра. Таким образом, когда ток эмиссии отсутствует, поверхность оксида должна быть холоднее металлического ядра, температура которого обычно измеряется на эксперименте оптическим пирометром или термонпарой.

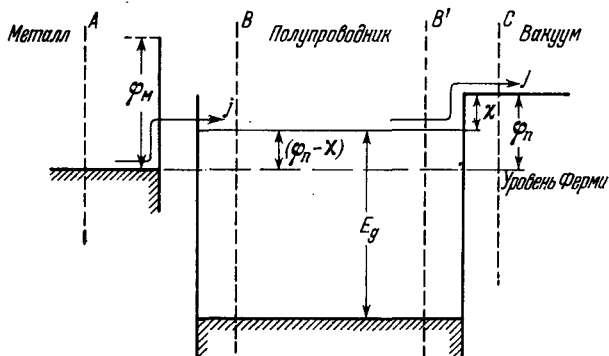


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма системы металл — полупроводник — вакуум.

Если с катода снимается ток эмиссии, в покрытии выделяется джоулево тепло. Оно разогревает оксид и должно отводиться на ядро или излучаться оксидом.

Плотность выделяющегося джоулева тепла

$$Q_{\text{дж}} = j^2 \rho, \quad (5.2.1)$$

где ρ — удельное сопротивление покрытия.

Кроме того, при отборе тока с катода в месте эмиссии электронов поглощается тепло. Тепло поглощается также на контакте ядра с оксидом.

На рис. 5.3 показана энергетическая диаграмма для системы металл — полупроводник — вакуум. Между металлом и полупроводником показан вакуумный зазор. Предполагается, что он настолько узок, что электроны могут свободно проходить через него в обе стороны вследствие туннельного эффекта. Можно считать, что в пределе ширина зазора равняется нулю. Чтобы определить,

какое тепло поглощается или выделяется при прохождении тока в месте контакта, нужно подсчитать потоки энергии, переносимые током. Это проще всего сделать, если выбрать сечения, через которые подсчитывается поток энергии, на достаточном удалении от места контакта, где близость контакта еще не влияет на прохождение тока. Энергию можно отсчитывать от уровня Ферми, который устанавливается общим во всей системе. В металле вследствие сильного вырождения электронного газа средняя энергия электронов в потоке равна энергии Ферми и при выбранном нуле отсчета энергии в металле поток энергии, переносимой электронами через сечение A ,

$$Q_A \approx 0. \quad (5.2.2)$$

В полупроводнике поток энергии равен (рис. 5.3)

$$Q_B = \frac{i}{q} (\varphi_n - \chi + \bar{E}_{\text{кин}}), \quad (5.2.3)$$

где φ_n — работа выхода полупроводника, $\bar{E}_{\text{кин}}$ — средняя энергия электронов в потоке, зависящая от того, какие электроны, медленные или быстрые, рассеиваются слабее и принимают большее участие в токе. Величина $\bar{E}_{\text{кин}}$ всегда порядка тепловой энергии и обычно близка к $2kT$; χ — сродство к электрону полупроводника.

Тепло $Q_{\text{м.п}} = (Q_B - Q_A)$ поглощается у контакта металла с полупроводником при прохождении тока. Оно должно компенсироваться за счет тепла, переносимого теплопроводностью, вследствие охлаждения контакта *).

Аналогичным образом в контакте полупроводник — вакуум поглощается тепло

$$Q_{\text{п.в}} = Q_C - Q_B = \frac{i}{q} (\chi + 2kT - \bar{E}_{\text{кин}}), \quad (5.2.4)$$

где $2kT$ — средняя кинетическая энергия эмиттированных электронов в вакууме.

Тепло $Q_{\text{м.п}}$ отнималось бы от контакта kern — полупроводник, а $Q_{\text{м.в}}$ — от наружной эмиттирующей поверх-

*) У самого контакта все тепло переносится более «горячими» электронами, способными преодолеть потенциальный барьер $(\varphi_{\text{п}} - \chi)$.

ности оксидного покрытия, если бы покрытие было сплошным. В действительности значительная часть тока через покрытие может идти не по зернам оксида, а переносится свободными электронами в порах. Тогда на контакте пористый оксид — вакуум поглощается тепло

$$Q_{o.v} = \delta \frac{i}{q} (\chi + 2kT - \bar{E}_{\text{кин}}), \quad (5.2.5)$$

а на контакте металл — оксид

$$Q_{m.o} = \frac{i}{q} (\varphi_n + 2kT) - Q_{o.v}, \quad (5.2.6)$$

где δ — отношение тока по зернам к общему току через оксид. Дальше, в гл. VII, показывается, что при рабочих температурах в большинстве случаев $\delta \ll 1$, за исключением очень плотных покрытий.

Распределение температуры в оксидном покрытии и температура наружной эмиттирующей поверхности слоя определяются из решения системы уравнений, учитывающей теплопроводность по зернам, поток тепла, переносимый излучением, объемное (джоулево) и контактное (Пельтье) тепло, выделяющееся при прохождении тока. Рассеяние и поглощение теплового потока излучения проще рассматривать приближенно по методу Шустера [5]. В этом методе вместо действительной функции распределения световых квантов вводятся два потока фотонов I_+ и I_- , идущие от зерна к наружной поверхности оксида и в противоположном направлении (рис. 5.2).

Рассеяние рассматривается как процесс, при котором фотон изменяет направление своего движения, так что из потока I_+ он переходит в поток I_- (или наоборот). Тогда производную потоков по координате x можно написать в следующей форме:

$$\frac{dI_+}{dx} = -\gamma(I_+ - I_-) - \alpha(I_+ - n_0^2 \sigma_0 T^4), \quad (5.2.7)$$

$$\frac{dI_-}{dx} = -\gamma(I_- - I_+) + \alpha(I_- - n_0^2 \sigma_0 T^4), \quad (5.2.8)$$

где γ — коэффициент рассеяния, имеющий размерность обратной длины, α — коэффициент поглощения, усред-

ненный по спектру теплового излучения (также с размерностью обратной длины), $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-4}$ — постоянная Стефана — Больцмана, n_0 — средний эффективный показатель преломления пористого оксидного покрытия *).

Хотя уравнения (5.2.7) и (5.2.8) являются приближенными, сравнение с более точными решениями [13] показывает, что при правильном подборе величин α и γ метод Шустера дает удовлетворительный результат, за исключением тех случаев, когда требуется точность лучше, чем несколько процентов.

Уравнение баланса тепла для слоя имеет вид

$$-\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = Q_{\text{дн}}(j, T) - c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}(I_+ - I_-), \quad (5.2.9)$$

где κ — теплопроводность оксидного покрытия (предполагается постоянной по слою), c_v — теплоемкость единицы объема, t — время, $Q_{\text{дн}}$ — плотность тепловыделения в оксиде, зависящая от тока и температуры покрытия, согласно (5.2.1).

Для решения уравнений (5.2.7)–(5.2.9) нужны еще граничные условия. На границе керн — оксид ($x = 0$) имеем

$$T = T_{\text{к}} \quad \text{и} \quad I_+ = (1 - r_{\text{м}}) n_0^2 \sigma_0 T_{\text{к}}^4 + r_{\text{м}} I_-, \quad (5.2.10)$$

где $r_{\text{м}}$ — коэффициент отражения керна под оксидом, усредненный по углам и спектру излучения.

На границе оксид — вакуум ($x = d$)

$$-\kappa \frac{dT}{dx} = \text{По. в} j, \quad I_- = I_+ \left(1 - \frac{1 - r_0}{n_0^2} \right), \quad (5.2.11)$$

где По. в — коэффициент Пельтье (см. (5.2.5)), r_0 — коэффициент отражения для излучения, падающего извне на поверхность оксида. Коэффициент r_0 зависит от эффективного показателя преломления n_0 **).

*) В веществе с показателем преломления n , как следует из (5.1.1) и (3.1.14), плотность теплового излучения пропорциональна n^3 , а поток энергии пропорционален n^2 .

**) График этой функции имеется в книге [14].

С учетом многократного отражения от плоского анода с коэффициентом отражения r_a

$$I_- = I_+ \left[1 - \frac{(1 - r_a)(1 - r_0)}{n_0^2(1 - r_a r_0)} \right] \equiv I_+ \rho_0. \quad (5.2.12)$$

Решение для распределения температуры в слое оксида в аналитической форме получается лишь при малых

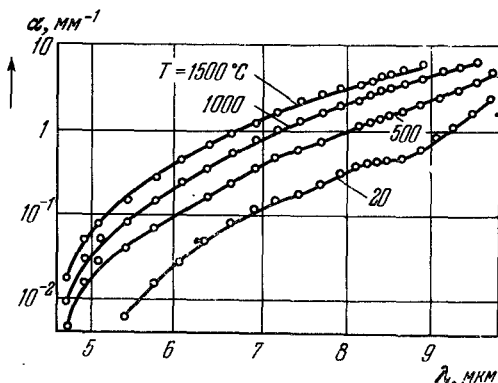


Рис. 5.4. Коэффициент поглощения α кристалла MgO в зависимости от длины волны при разных температурах [15].

перепадах температуры, когда систему уравнений можно линеаризовать [5]. Но так как $Q_{\text{Дж}}$ экспоненциально зависит от температуры, а тепловое излучение пропорционально T^4 , линейное приближение во многих практически интересных случаях неприменимо.

Однако можно получить простое уравнение для распределения температуры, если воспользоваться тем, что поглощение теплового излучения в оксиде невелико, так что хорошо выполняется неравенство $\alpha d \ll 1$ *). Экспериментальные данные для поглощения инфракрасного излучения кристаллами BaO отсутствуют. Поэтому на рис. 5.4 приведены [15] для ориентировки значения α для монокристалла MgO при разной температуре. Видно,

*) Если в покрытие специально не добавляются частицы металла.

что для основного спектра теплового излучения слои оксида толщиной $d < 0,1$ мм должны быть прозрачны, тем более, если учесть, что в пористом покрытии значительную часть своего пути фотоны проходят в вакууме.

Рассеяние в оксиде, особенно в более толстых слоях, может быть существенно, поэтому γd нельзя считать малой величиной.

В нулевом приближении, полагая в (5.2.7) и (5.2.8) $\alpha d = 0$, получаем

$$I_+^0 = \frac{n_0^2 \sigma_0 T_K^4}{2\gamma d + \frac{1+r_M}{1-r_M} + \frac{1+\rho_0}{1-\rho_0}} \left(\frac{1+\rho_0}{1-\rho_0} + 1 + 2\gamma d - 2\gamma x \right), \quad (5.2.13)$$

$$I_-^0 = \frac{n_0^2 \sigma_0 T_K^4}{2\gamma d + \frac{1+r_M}{1-r_M} + \frac{1+\rho_0}{1-\rho_0}} \left(\frac{1+\rho_0}{1-\rho_0} - 1 + 2\gamma d - 2\gamma x \right). \quad (5.2.14)$$

Решение нулевого приближения для I_+ и I_- не вносит вклада в уравнение (5.2.9), так как

$$\frac{\partial}{\partial x} (I_+^0 - I_-^0) = 0.$$

В первом приближении из (5.2.7) и (5.2.8) получаем

$$\frac{\partial (I_+^{(1)} - I_-^{(1)})}{\partial x} = \alpha [2n_0^2 \sigma T^4 - I_+^{(0)} - I_-^{(0)}]. \quad (5.2.15)$$

Из (5.2.15) и (5.2.9) получаем уравнение для распределения температуры в оксидном покрытии

$$\begin{aligned} -\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + 2n_0^2 \sigma_0 \alpha \left[T^4 - T_K^4 \frac{\frac{1+\rho_0}{1-\rho_0} + 2\gamma(d-x)}{2\gamma d + \frac{1+r_M}{1-r_M} + \frac{1+\rho_0}{1-\rho_0}} \right] = \\ = Q_{\text{лнк}}(j, T) - c_v \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (5.2.16) \end{aligned}$$

Из (5.2.16) можно рассчитать температуру эмиттирующей

поверхности как в стационарном режиме, так и в переходных режимах, например, после включения тока. Мы рассмотрим решение (5.2.16) в самых простых случаях. Второе слагаемое в левой части (5.2.16) описывает влияние потока теплового излучения через оксид на распределение температуры в покрытии. Когда нет тока ($Q_{\text{дж}} = 0$), оно определяет некоторое понижение температуры наружной поверхности оксида ΔT_0 . По порядку величины

$$\Delta T_0 \sim \frac{\alpha n_0^2 \sigma_0 T_K^4 d^2}{\kappa}. \quad (5.2.17)$$

Подставляя в (5.2.17) величины, характерные для оксидного покрытия: $\kappa \sim 10^{-5} \div 10^{-4}$ *вт.см⁻¹град⁻¹*, $T_K = 1000^\circ \text{К}$, $d = 100$ *мкм* и $\alpha \sim 10$ *см⁻¹*, мы получаем охлаждение в отсутствие тока всего порядка нескольких градусов. Из сделанной оценки следует, что в оксидном покрытии преобладает кондуктивный теплообмен, а не лучистый. Таким образом, джоулево тепло, выделяющееся в покрытии, должно сначала отводиться на металлический керн, а с него уже излучаться сквозь оксид или отводиться на крепежные детали.

При прохождении тока в стационарном состоянии распределение температуры в слое оксида при равномерном выделении джоулева тепла

$$T(x) - T = \frac{Q_{\text{дж}}}{\kappa} x \left(d - \frac{x}{2} \right) - \frac{Q_{\text{о.в}}}{\kappa} x, \quad (5.2.18)$$

причем в большинстве случаев последнее слагаемое в (5.2.18) несущественно.

Мы не будем подробно останавливаться на переходных температурных режимах оксидного покрытия, а лишь отметим, что время установления стационарного теплового режима τ должно по порядку величины равняться

$$\tau \approx \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 \frac{c_p d^2}{\kappa}. \quad (5.2.19)$$

§ 3. Тепловое излучение оксидного катода

Хотя еще в 30-х годах отмечалось [3, 16, 17], что излучательная способность оксидного катода зависит от плотности и толщины покрытия и от материала подложки,

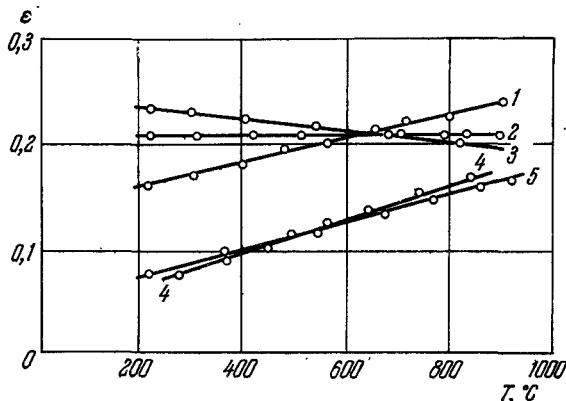


Рис. 5.5. Интегральная излучательная способность оксида разной толщины на никелевой подложке [1]:

1 — 15 мкм, 2 — 30 мкм, 3 — 80 мкм, 4 — чистый никель
5 — никель после удаления оксида.

однако систематическое исследование теплового излучения системы керн — оксид было проведено лишь недавно [1, 18, 19].

Интегральная излучательная способность $\varepsilon^{\text{э}}$ определяется обычно по мощности, подводимой к средней части ленты, покрытой оксидом, из формулы

$$Q = S\varepsilon\sigma_0 (T_{\text{к}}^4 - T_0^4), \quad (5.3.1)$$

где S — площадь излучающей поверхности, $T_{\text{к}}$ — температура металлической подложки, T_0 — температура окружающей среды.

На рис. 5.5 показано, как меняется ε оксидного покрытия на никелевом керне в зависимости от температуры и толщины слоя. На этом же рисунке для сравнения показана излучательная способность никелевой ленты

до покрытия карбонатами, а также после окончания эксперимента и удаления оксидного покрытия ацетоном. Из рис. 5.5 видно, что при нанесении тонкого слоя оксида излучательная способность ядра увеличивается, хотя сохраняется температурная зависимость ϵ , характерная

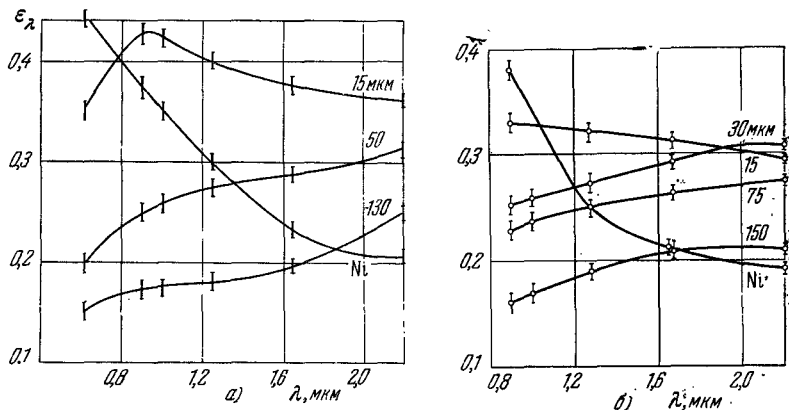


Рис. 5.6. Спектральная зависимость излучательной способности оксидных слоев различной толщины:

а) нанесенных катодовым, б) нанесенных напылением [18].

для металлов. При увеличении толщины слоя ϵ увеличивается при низких температурах (по сравнению с тонким слоем), но уменьшается при высоких.

Из (5.2.13) и (5.2.14) получается, что излучательная способность ядра с оксидом, определяемая потоком $I = I_+ - I_-$ при $x = d$, равна

$$\epsilon = \frac{2n^2}{2\gamma d + \frac{1+r_M}{1-r_M} + \frac{1+\rho_0}{1-\rho_0}}. \quad (5.3.2)$$

Из (5.3.2) видно, что при нанесении оксида излучательная способность ядра может увеличиваться потому, что металл излучает не в вакуум, а в среду с показателем преломления n (вследствие чего появляется множитель n^2 в числителе (5.3.2)), и, кроме того, может уменьшиться коэффициент отражения от поверхности металла r_M .

Нужно также иметь в виду, что более толстый напыленный слой обычно является более плотным у керна, возможно, поэтому ϵ при низких температурах увеличивается с ростом толщины слоя.

Уменьшение излучательной способности с ростом толщины слоя естественно объясняется увеличением рассеяния фотонов на зернах по мере того, как при нагревании максимум теплового излучения смещается в сторону более коротких волн.

В работе [18] приводятся результаты измерения спектральной зависимости излучательной способности ϵ_λ никелевого керна с оксидным покрытием. Величина ϵ_λ измерялась путем сравнения интенсивности излучения оксида и глубокого отверстия в керне, излучение которого было близко к излучению абсолютно черного тела.

На рис. 5.6, а показаны значения ϵ_λ для слоев тройного оксида разной толщины, нанесенных катафорезом, а на рис. 5.6, б — опрыскиванием при температуре керна 1100°K . Здесь же для сравнения показана излучательная способность чистого никеля, измерявшаяся одновременно в тех же условиях.

Специальные эксперименты [18] показали, что ϵ_λ почти не меняется в рабочем интервале температур оксидного катода ($950\text{--}1200^\circ \text{K}$).

На рис. 5.6, а и б видно, что ϵ_λ слабо зависит от длины волны, поскольку с уменьшением λ увеличение излучательной способности керна компенсируется увеличением рассеяния излучения в слое оксида. Поэтому часто цветовая температура оксидного катода, измеренная в инфракрасной области, совпадает с истинной температурой керна [20].

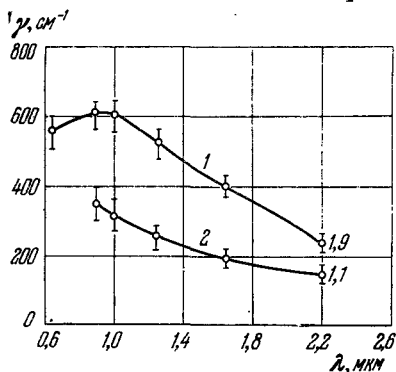


Рис. 5.7. Спектральная зависимость коэффициента рассеяния излучения оксида [18]:

1 — катафорезный слой, плотность $1,9 \text{ г/см}^3$, 2 — пульверизация, плотность $1,1 \text{ г/см}^3$.

По формуле (5.3.2) и кривым на рис. 5.6, *a* и *b* можно вычислить зависимость коэффициента рассеяния от длины волны (рис. 5.7). Как и следовало ожидать, γ уменьшается с увеличением λ и увеличивается с ростом плотности покрытия (больше центров рассеяния в единице объема).

Интересно сравнить измеренные значения коэффициента рассеяния излучения с теоретическими оценками, хотя бы по порядку величины. В приближении геометрической оптики для сечения рассеяния S_p на зерне оксида с поперечником S и показателем преломления n имеем

$$S_p \approx 2S \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (5.3.3)$$

В (5.3.3) множитель 2 учитывает, что луч испытывает два отражения.

Коэффициент рассеяния

$$\gamma = NS_p = \frac{1-p}{V_z} S_p, \quad (5.3.4)$$

где N — количество зерен, V_z — объем зерна, p — пористость. Отсюда

$$\gamma \approx 2 \frac{1-p}{d} \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad (5.3.5)$$

где d — диаметр зерна.

При $n = 2$ и $d = 1$ мкм для пористости $p = 70\%$ получаем $\gamma = 600-700$ 1/см, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для слоя оксида, нанесенного катафорезом, в области коротких длин волн, где γ имеет насыщение, как и должно быть в приближении геометрической оптики.

§ 4. Теплопроводность оксидных слоев между металлическими кернами

Для измерения теплопроводности слоя оксида нужно знать поток тепла и падение температуры на слое. При этом нужно иметь в виду, что прозрачность исключает измерение температуры оксида пирометром. Невозможно также измерить локальную температуру пористого ок-

сида термопарой. Из-за отвода тепла по проволочкам температура контакта термопары может быть значительно ниже, чем температура оксида на некотором удалении от термопары*). Поэтому первые попытки измерить теплопроводность оксидных покрытий катодов приводили к ошибочным значениям. Более простыми являются измерения теплопроводности слоя оксида между двумя металлическими кернами. В следующем параграфе будут рассмотрены методы и результаты измерения теплопроводности оксидных покрытий работающих катодов, — они основаны на определении температуры поверхности катода (и ее изменения) по величине тока задержки.

Остановимся кратко на применяющихся методиках. Первые корректные измерения эффективной теплопроводности оксидного покрытия были, видимо, произведены Вестоном [6]. В приборе Вестона слой оксида на керне с подогревателем был прикрыт сверху металлической (никелевой) шайбой. Температуры керна T_k и шайбы T_m измерялись термопарами. По известной излучательной способности можно вычислить поток теплового излучения с шайбы

$$Q_m = \epsilon_m S_m T_m^4. \quad (5.4.1)$$

Поток тепла через оксид толщиной d

$$Q_o = \kappa_o \frac{T_k - T_m}{d} S_o, \quad (5.4.2)$$

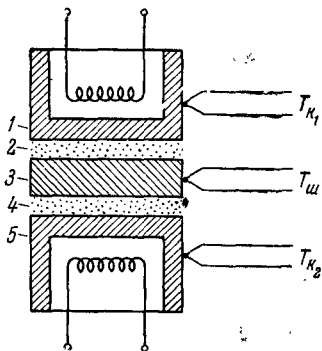
где S_o — поперечное сечение оксида, S_m — площадь шайбы.

Приравнивая тепловые потоки, можно определить κ_o — эффективную теплопроводность оксидного покрытия.

Однако при высоких температурах основной вклад в κ_o вносится прямым излучением через оксид, тогда как для расчета распределения температуры в покрытии катодов нужно знать действительную теплопроводность по зернам (конечно, с учетом контактов). Чтобы избавиться от теплового излучения, метод Вестона

*) По величине возникающей термоэлектродвижущей силы можно заключить, что этот перепад температуры может быть весьма существенным, достигая десятков градусов и больше [21, 22].

применяли при низких температурах [1] (от азотных до комнатной). При низких температурах тепло с шайбы в основном отводится не излучением, а термопарами



$$Q_{ш} = (S_1 \kappa_1 + S_2 \kappa_2) \frac{T_{ш} - T_0}{L}, \quad (5.4.3)$$

где L — длина термопары, S_1 и S_2 — сечения, а κ_1 и κ_2 — теплопроводности проволочек термопары, T_0 — температура ножек (термостата).

Рис. 5.8. Усовершенствованная конструкция для измерения коэффициента теплопроводности:

1 и 5 — первый и второй керны, 2 и 4 — первый и второй слой оксида, 3 — шайба [23].

Недостатком метода Вестона является то, что шайба свободно лежит на оксиде, поэтому нельзя быть уверенным, что тепловой контакт происходит по всей поверхности*). В работе [23] была использована шайба с двумя слоями оксида между двумя кернами с подогревателями (рис. 5.8).

Необходимое давление создавалось специальными пружинами. При измерении теплопроводности одного слоя оксида перепад температуры на втором слое поддерживается равным нулю. Это можно сделать с большой точностью, измеряя термоэлектродвижущую силу оксида. В приборе на рис. 5.8 возможны и другие методы измерения теплопроводности, когда эффективная теплопроводность слоев определяется из нескольких измерений с разными ΔT между кернами и шайбой. Еще одно преимущество диска между двумя слоями оксида заключается в том, что теплопроводность при высоких температурах измеряется при меньших ΔT на слое оксида.

В работе Пенджелли [7], а также Серплайса и Джонса [24] измеряемый слой оксида помещался между двумя кернами с подогревателями (рис. 5.9). Вначале темпера-

*) В работе [1] этот недостаток частично устранялся тем, что шайбы прижимались к оксиду пружиной через иглу, которая могла подниматься вверх в момент измерения.

тура кернов поддерживается одинаковой и строятся градуировочные кривые зависимости мощности подогревателей $Q_1(T)$ и $Q_2(T)$ от температуры. При равенстве температуры кернов мощности Q_1 и Q_2 в основном излучаются в стороны и отводятся через крепление кернов. При измерении мощность подводится только к одному подогревателю и на оксиде устанавливается перепад температуры ΔT . Тепловой поток через оксид вычисляется по известной температуре холодного керна. Недостатком метода является то, что теплопроводность измеряется при большом ΔT на образце (ΔT может достигать в случае оксида 300 град [7, 24]).

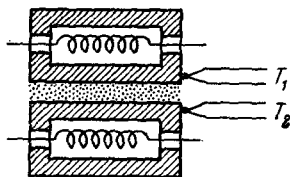


Рис. 5.9. Измерение коэффициента теплопроводности оксида [7].

Чтобы производить измерения при меньшем ΔT , нужно питать подогреватели обоих кернов [25]. В этом случае тепловой поток через оксид может быть вычислен как разность между мощностью, подводимой к более горячему керну $Q'_1(T_1)$, и мощностью $Q_1(T_1)$ по градуировочной кривой при той же температуре T_1

$$\Delta Q_1 = Q'_1(T_1) - Q_1(T_1). \quad (5.4.4)$$

Аналогичное выражение получается для более холодного керна. В идеальном случае ΔQ_1 должно равняться ΔQ_2 и совпадать с тепловым потоком ΔQ_0 через оксид согласно (5.4.2).

Из (5.4.4) ΔQ_0 определяется как разность больших величин, поэтому мощности Q'_1 и Q_1 должны измеряться с большой точностью. Кроме того, при отождествлении ΔQ_1 с ΔQ_0 делается систематическая ошибка, так как при перепаде температуры на оксиде ΔT тепло, отводимое от более горячего керна в стороны, должно быть несколько больше, чем тепло, определенное по градуировочной кривой для одинаковой температуры керна, вследствие увеличения теплоотвода по проволочным подогревателям и увеличения излучения через отверстия в полости керна. Поэтому $\Delta Q_1 > \Delta Q_0$. По тем же причинам должно быть

$\Delta Q_2 > \Delta Q_0$. Для более точного измерения теплопроводности нужно определить коэффициенты $\eta_1 = \Delta Q_0 / \Delta Q_1$ и $\eta_2 = \Delta Q_0 / \Delta Q_2$, на которые следует умножить ΔQ_1 (или ΔQ_2), чтобы получить величину потока энергии через слой оксида. Для измерения η_1 и η_2 следует [25] пропускать через оксид переменный ток *) и измерять разогрев кернов ΔT_1 и ΔT_2 и джоулево тепло $Q_{дж}$. Сравнивая $\frac{1}{2} Q_{дж}$ с мощностью ΔQ_1 и ΔQ_2 , которую нужно подвести к подогревателям при одинаковом увеличении температуры кернов ΔT , можно сразу определить $\eta_1 = \frac{1}{2} \frac{Q_{дж}}{\Delta Q_1}$ и $\eta_2 = \frac{1}{2} \frac{Q_{дж}}{\Delta Q_2}$. При учете коэффициентов η_1 и η_2 и точном измерении подводимой мощности описанный метод дает воспроизводимые результаты и удовлетворительную точность [25].

Перейдем к рассмотрению экспериментальных данных. На рис. 5.10 показаны значения теплопроводности κ , полученные Пенджелли [7] для BaO, SrO и (BaSr)O. При измерении отключался ток одного из подогревателей и на слое оксида устанавливался большой перепад температуры (до 300° и больше), поэтому значения эффективной теплопроводности должны заметно усредняться. Зна-

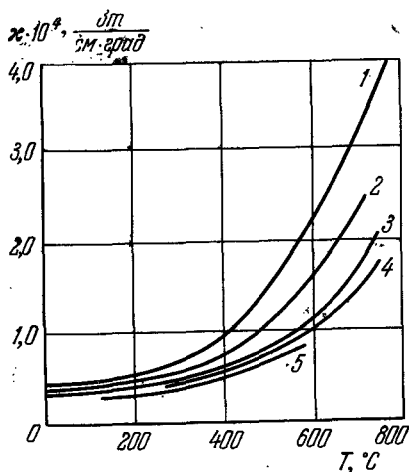


Рис. 5.10. Зависимость «кажущейся» теплопроводности оксида от температуры [7]:

1 — BaO, 2 — SrO, 3 — (BaSr)O, 4 — (BaSr)O + 2,5% Zr, 5 — (BaSr)O + 5% Zr.

чения κ отнесены к средней температуре. Слой оксида имел толщину 0,7 мм и площадь 1,76 см². Оксид получался разложением карбонатов, нанесенных на никелевые керны опрыскиванием, затем он спекался при тем-

*) Переменный, чтобы не влияло тепло Пельтье.

пературе 1040°C в течение 6 час. под давлением 500 Г. Из кривых на рис. 5.10 видно, что спекание сильнее всего повлияло на BaO , затем на SrO , и наименьшую теплопроводность ($3,5 \cdot 10^{-5} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ при низких температурах) имеет двойной оксид. Чтобы лишний раз убедиться, что увеличение эффективной теплопроводности связано с тепловым излучением, Пенджелли добавлял в оксид 2,5% и 5% порошка Zr , при этом эффективная теплопроводность несколько уменьшалась вследствие дополнительного увеличения рассеяния.

По той же методике Серпялис и Джонс [24] измеряли теплопроводность оксидных покрытий из BaO , SrO , CaO , MgO и $(\text{BaSr})\text{O}$, но в более узком интервале температур $450\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Слои оксида толщиной $0,15 \text{ мм}$ получались разложением карбонатов, имевших после пацылления плотность $0,7 \text{ г/см}^3$. После пиролиза температура ядер несколько раз поднималась до 1075°C в течение 4—15 мин.

На рис. 5.11 показаны измеренные значения κ оксида, зажатого между никелевыми кернами. Видно, что наибольшую теплопроводность имеют слои BaO . Этого и следовало ожидать, так как в условиях эксперимента кристаллы BaO должны были быстрее расти и лучше спекаться. Данные работ [7] и [24] хорошо согласуются между собой. Однако в [24] не наблюдался быстрый рост эффективной теплопроводности при высоких температурах, как в опытах Пенджелли [7], возможно потому, что Серпялис и Джонс производили измерения в узком интервале температур и на значительно более тонких слоях; последнее обстоятельство должно увеличивать долю истинной теплопроводности в тепловом потоке по сравнению с излучением. Все же излучение, по-видимому, играет

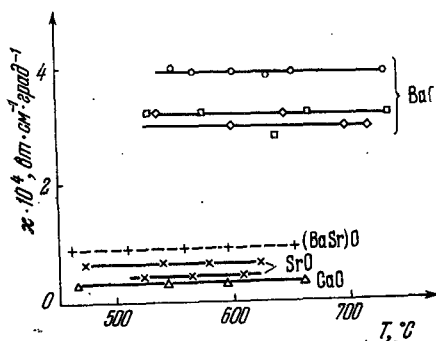


Рис. 5.11. Теплопроводность слоев оксидов между никелевыми кернами [24].

заметную роль в эффективной и для нижних кривых на рис. 5.11, так как на платиновом керне эффективная теплопроводность $(\text{BaSr})\text{O}$ получается значительно меньшей, чем на никелевом.

Теплопроводность тройных карбонатов, обычно применяющихся при изготовлении оксидных катодов, измерялась Ф. А. Чудновским [23] по методу диска между

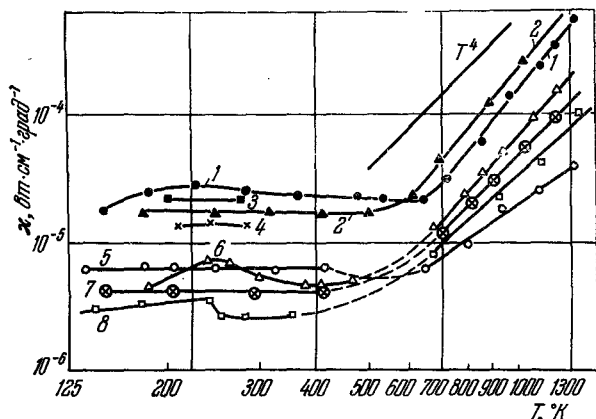


Рис. 5.12. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности $(\text{BaSrCa})\text{O}$ оксида разной толщины по данным работы [23]:

1 — 250 мкм, 2 — 300 мкм, 3 — 100 мкм, 4 — 150 мкм, 5 — 120 мкм, 6 — 70 мкм, 7 — 170 мкм, 8 — 100 мкм. Кривые 1 — 4 — плотность $\sim 2,0$ г/см³, кривые 5 — 8 — плотность $\sim 1,3$ г/см³.

двумя слоями оксида (рис. 5.8). Некоторые из полученных им результатов показаны на рис. 5.12. Чтобы более четко отделить излучение от действительной теплопроводности по зернам, измерения были продолжены в сторону низких температур. Имеется явная корреляция между низкотемпературной κ и плотностью оксида: более плотные слои имеют и большую теплопроводность. При высоких температурах эффективная теплопроводность растет в среднем пропорционально T^4 (рис. 5.12), что указывает на преобладание излучения в общем потоке тепла. Об этом же свидетельствует корреляция между высокотемпературной эффективной теплопроводностью и толщиной

слоя: так как поток излучения слабо зависит от толщины слоя, эффективная κ растет при увеличении толщины слоя. В более плотных слоях поток излучения должен быть больше и вследствие увеличения среднего показателя преломления n_0 .

На рис. 5.13 показаны [25] температурные зависимости теплопроводности тройного оксида между двумя кернами

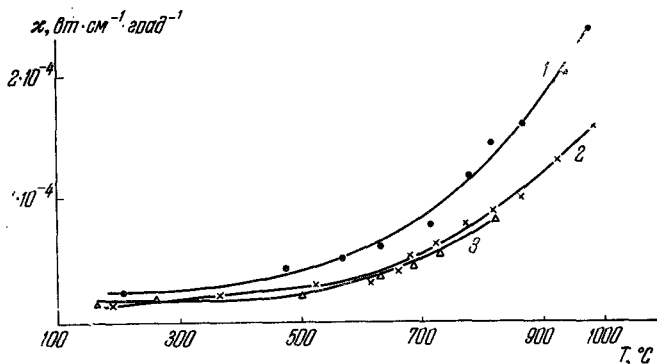


Рис. 5.13. Зависимость коэффициента теплопроводности κ тройного оксида от температуры при разных толщинах слоя:

1 — 150 мкм; 2 — 100 мкм; 3 — 75 мкм [25].

с подогревателями, вычисленные по формуле (5.4.4) при небольших ΔT порядка $50 \div 70^\circ$ на оксиде. Коэффициенты η_1 и η_2 измерялись при высоких температурах и оказались равными 0,75 при выбранной конструкции прибора. Поскольку измерения показали, что η почти не зависит от температуры, найденные значения экстраполировались к более низким температурам. Так же как и в других измерениях, κ при высоких температурах изменяется приблизительно как T^4 и увеличивается с ростом толщины слоя.

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что истинная теплопроводность слоев оксида между металлическими кернами очень мала и очень структурно чувствительна: зависит от состава оксида, плотности максимальной температуры прогрева. Почти все

измеренные значения κ лежат в пределах от $3 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

Из всех окислов щелочноземельных металлов измерения производятся только для MgO и CaO и при комнатной температуре κ оказалась равной [26], соответственно 0,37 и $0,15 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Для кристаллов BaO , SrO и тем более твердых растворов данных пока нет. Однако по аналогии с другими веществами следует ожидать, что κ будет минимальна у твердых растворов и будет составлять в этом случае что-либо около $2 \cdot 10^{-2} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Если воспользоваться имеющимися теоретическими формулами для теплопроводности пористых материалов [27], то при пористости около 80% мы получаем расчетные значения теплопроводности порядка $10^{-3} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, т. е. приблизительно на два порядка больше, чем наблюдается на эксперименте. Отсюда следует, что контакты между зернами оксида имеют очень малую площадь по сравнению с сечением зерен, так что практически все тепловое сопротивление сосредоточено в контактах. Это важно иметь в виду и при рассмотрении низкотемпературной электропроводности оксидного покрытия.

Как уже отмечалось, для теплового режима оксидного покрытия катодов важно знать при рабочих температурах не эффективную, а истинную теплопроводность по зернам, так как вследствие малого коэффициента поглощения тепловое излучение проходит сквозь оксид и почти не влияет на распределение температуры в слое. Можно экстраполировать значения κ от более низких температур, где излучение несущественно, на более высокие, пользуясь, например, данными, показанными на рис. 5.12.

Однако имеются и прямые измерения истинной (а не эффективной) теплопроводности оксидного покрытия при рабочих температурах катода [8]. Примененный для этого метод напоминает известный метод Кольрауша для измерения коэффициента теплопроводности металлических проволочек. Через слой оксида между двумя кервами пропускается переменный ток. Покрытие нагревается выделяющимся джоулевым теплом. Обычные методы измерения увеличения температуры (термопары, пирометры) неприменимы к оксиду, поэтому в [8] измерялось изме-

нение сопротивления вследствие разогрева, которое затем по известным формулам пересчитывалось в ΔT или прямо в теплопроводность оксида. В работе [8] сопротивление определялось мостом переменного тока на частоте 4,5 кГц, разогревание оксида производилось током 40—60 гц, цепь питания отделялась от измерительной параллельным LC-контуром, настроенным на 4,5 кГц. Так как оксид при больших напряжениях является нелинейным сопротивлением [28], компенсация моста производилась на двухлучевом осциллографе в момент перехода разогревающего напряжения через нуль.

Стационарное распределение температуры при выделении в оксиде джоулева тепла определяется решением уравнения

$$-\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} = j^2 \rho(T), \quad (5.4.5)$$

откуда

$$T = T_{\kappa} + \frac{j^2 \rho}{2\kappa} x(d-x), \quad (5.4.6)$$

где $\rho(T)$ — удельное сопротивление оксида, T_{κ} — температура кернов, d — толщина оксида, T — температура оксида на расстоянии x от ядра.

Определив из дополнительных измерений dR/dT , мы можем по изменению сопротивления вычислить среднее увеличение температуры слоя

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \Delta \bar{T} \frac{d \ln R}{dT}. \quad (5.4.7)$$

Вычисляя $\Delta \bar{T}$ из (5.4.6) и подставляя в (5.4.7), получаем

$$\kappa = \frac{Pd}{12} \frac{d \ln R}{dT} \left(\frac{R_0}{\Delta R} \right), \quad (5.4.8)$$

где P — мощность, разогревающая оксид.

Если при пропускании тока через оксид происходит разогрев кернов, то в (5.4.8) нужно из полного изменения сопротивления оксида вычесть ту часть, которая связана с увеличением температуры кернов.

Измерения при высоких температурах дали для слоев двойного оксида, нанесенных пульверизацией, значения

теплопроводности в пределах $0,3 \div 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Эти значения с точностью до коэффициента 2 согласуются с низкотемпературными измерениями на тех же образцах по методу, показанному на рис. 5.8. Такое совпадение результатов можно в данном случае считать удовлетворительным, так как примененные методики не вполне эквивалентны. Действительно, при пропускании тока на высоких температурах оксид должен разогреваться неравномерно — сильнее должны разогреваться зерна (и комки оксида, содержащие несколько зерен), которые имеют плохие контакты с соседями. При измерении теплопроводности на низких температурах тепловой поток должен в основном идти по зернам, имеющим хороший контакт с несколькими соседними зернами.

§ 5. Токи задержки и измерение температуры эмиттирующей поверхности оксидного катода

Измерение температуры катода по токам задержки для оксидного катода гораздо важнее, чем для металлических и пленочных катодов, так как у ОК температура эмиттирующей поверхности может значительно отличаться от непосредственно измеряемой температуры металлического зерна, вследствие очень низкой теплопроводности и большого омического сопротивления оксидного покрытия. Измерить же непосредственно температуру приповерхностных зерен оксида каким-либо другим методом, например оптическим пирометром или термопарой, невозможно. Еще одним существенным достоинством этого метода измерения температуры является его безынерционность, позволяющая измерять температуру в паузах между импульсами, регистрировать динамику изменения температуры эмиттирующей поверхности и измерять теплопроводность оксидного покрытия непосредственно в электронных лампах. При измерении температуры катода можно воспользоваться формулой, справедливой, если потенциал монотонно уменьшается к аноду, так что электроны все время движутся в задерживающем поле:

$$j_a = 120,4T^2 (1 - r) \exp\left(-\frac{\Phi_a - qV_a}{kT}\right), \quad (5.5.4)$$

где V_a — анодное напряжение, Φ_a — работа выхода анода, T — температура катода (предполагается, что ток эмиссии с анода пренебрежимо мал), r — некоторый эффективный коэффициент отражения, учитывающий отражение электронов, участвующих в токе, от катода и от анода. Выражение (5.5.1) справедливо для плоской геометрии электродов*), обладающих по всей поверхности постоянной работой выхода.

Для определения температуры катода обычно снимается зависимость анодного тока i_a от анодного напряжения и строится кривая $\ln i_a = f(V_a)$. В идеале должна получиться прямая, наклон которой зависит только от температуры катода T .

Часто оказывается удобнее вести измерения на переменном токе, подавая на анод, кроме постоянного напряжения задержки, еще небольшое синусоидальное напряжение. В этом случае

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{qV_m \cos \omega t}{kT}\right), \quad (5.5.2)$$

где i_0 — множитель, не зависящий от времени t , V_m — амплитуда переменного напряжения. Разлагая (5.5.2) в ряд Фурье, получаем

$$\frac{i_a}{i_0} = I_0\left(\frac{qV_m}{kT}\right) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} I_k\left(\frac{qV_m}{kT}\right) \cos k\omega t, \quad (5.5.3)$$

где $I_k(x)$ — бесселева функция мнимого аргумента. Выражение (5.5.3) по-разному используется для определения электронной температуры. Можно измерять внутреннее сопротивление диода на частоте ω , например, методом моста [30]

$$R_i = \frac{V_m}{2i_0 I_1\left(\frac{qV_m}{kT}\right)} \approx \frac{kT}{qi_0}, \quad (5.5.4)$$

причем последнее приближенное равенство в (5.5.4) справедливо, когда $qV_m/kT \ll 1$.

*) Цилиндрическая геометрия рассматривается в [29].

Можно измерять отношение амплитуд разных гармоник тока и пользоваться непосредственно (5.5.3) [31].

Метод измерения температуры по токам задержки неоднократно применялся к оксидному катоду. Почти во всех случаях электронная температура оказывалась очень близкой к температуре зерна, измеренной термомпарой или пирометром [32, 33, 34, 34а, 34б].

В заключение этого параграфа рассмотрим причины, по которым электронная температура может оказаться не равной температуре эмиттирующих кристалликов оксида. Такое расхождение может быть связано с наличием омического сопротивления R покрытия катода, а также пленки, образующейся на поверхности анода при испарении оксида в процессе изготовления и работы лампы. В результате для температуры вместо (5.5.4) получаем

$$T = \frac{q}{k} i_0 R_i \left(1 + \frac{R i_0}{kT/q} \right)^{-1}. \quad (5.5.5)$$

Сопротивление оксидного покрытия при рабочих температурах получается порядка 1 ом на 1 см^2 поверхности катода. О сопротивлении анодной пленки, видимо, нет прямых экспериментальных данных. Однако если предположить, что ее удельная электропроводность $\sigma \sim 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, как у пористого оксида средней активности при комнатной температуре, а толщина $\sim 0,1 \text{ мкм}$, то мы получим $R \sim 10 \text{ ом} \cdot \text{см}^{-2}$. Так как температура измеряется обычно при плотностях тока порядка 1 мка/см^2 и меньше, омическое сопротивление практически редко сказывается.

Другими причинами, могущими повлиять на ток задержки, являются сопротивление утечки между анодом и катодом, магнитные поля (поле подогревателя, земли, рассеянные поля), краевые эффекты на электродах.

Сопротивление утечки можно легко измерить или выбрать такие напряжения задержки, при которых оно слабо сказывается. Для устранения краевых эффектов, а также влияния магнитных полей можно поместить измеряемый диод в достаточно сильное внешнее продольное магнитное поле. В этом случае электроны будут лететь с катода на анод вдоль силовых линий магнитного поля независимо от величины поперечной составляющей

щей их начальной скорости. Следует отметить, что чисто экспоненциальная зависимость анодного тока от напряжения задержки (без предэкспоненциальных функций) получается только в том случае, когда вероятность попадания электрона на анод зависит только от продольной составляющей его начальной скорости. В тех случаях, когда это условие не выполняется (для краевого эффекта и вообще неплюсской геометрии электродов, при наличии каких-то рассеянных электрических полей, созданных, например, электрическими зарядами на диэлектриках или «пятнистостью» электродов), учет предэкспоненциальных функций может привести к ошибкам в измерении абсолютной электронной температуры. Продольное магнитное поле должно либо вовсе устранять эти ошибки, либо их уменьшать. Оно делает справедливой простую экспоненциальную зависимость, когда реальная геометрия электродов значительно отклоняется от идеальных параллельных плоскостей. Кроме того, в продольном магнитном поле можно измерять по токам задержки локальную температуру на поверхности оксида, хотя до сих пор реально такой эксперимент еще не осуществлен.

Шероховатость поверхности катода, а также неоднородность его по работе выхода не должны сказываться на измеряемой электронной температуре, если «пятна» малы и их поля занимают очень малую часть вакуумного промежутка. Это утверждение является просто следствием принципа детального равновесия, так как ток задержки с катода на анод можно вычислить как ток в обратном направлении с гладкого однородного анода с работой выхода ($\varphi_a - qV_a$), нагретого до температуры катода. Отсюда сразу видно, что шероховатость поверхности не существенна, так же как и поле пятен, если потенциал задержки достаточно велик, так что ($\varphi_a - qV_a$) больше, чем работа выхода любого пятна.

«Пятнистость» работы выхода анода при очень малом размере пятен также не должна сказываться на измеряемой электронной температуре, так как функция распределения электронов, попадающих в область поля пятен, не меняется при разных напряжениях задержки (остается максвелловской), изменяется только общее число прилегающих электронов.

Некоторую погрешность в измеряемую температуру может вносить то, что коэффициент отражения электронов от катода в (5.5.1) может зависеть от энергии. Но и это вряд ли заметно скажется на зависимости тока от напряжения задержки, так как и квантовомеханический [35] и кинетический [36] коэффициенты отражения для оксида должны быть невелики и слабо зависеть от энергии.

Таким образом, следует ожидать, что электронная температура, измеряемая по токам задержки, будет практически совпадать с температурой эмиттирующих зерен оксидного катода. Однако если приложить к катоду ускоряющее электрическое поле, а затем анализировать распределение эмиттированных электронов по скоростям, то можно получить кажущуюся электронную температуру значительно большую, чем температура оксида [37]. Это может быть связано как с неэквипотенциальностью разных поверхностных зерен оксида, так и с дополнительным разбросом продольных скоростей в потоке эмиттированных электронов из-за шероховатости поверхности оксида, приводящей к появлению на эмиттирующих кристалликах поперечной составляющей электрического поля.

§ 6. Теплопроводность оксидных покрытий в электронных лампах

Использование токов задержки дает возможность измерять теплопроводность непосредственно в работающих лампах. Мы рассмотрим два таких метода, предложенных Ниловым [9, 38]. В одном методе оксидное покрытие разогревается периодически следующими импульсами тока, а температура поверхности измеряется в паузах между импульсами при помощи схемы, показанной на рис. 5.14.

В паузах анодного тока цепь модулятора отключается диодом D_1 и исследуемая лампа D оказывается включенной в одно из плеч моста переменного тока. Мост балансируется с помощью осциллографа, включенного в индикаторную диагональ. Это дает возможность визуально определять момент исчезновения сигнала переменного тока относительно импульсов анодного тока. Чтобы защитить измерительную схему от большого импульсного

анодного напряжения в схеме на рис. 5.14 введен еще один диод D_2 , который в момент измерения оказывается включенным в режиме задержки последовательно с исследуемой лампой. Мостовая схема измеряет, таким образом,

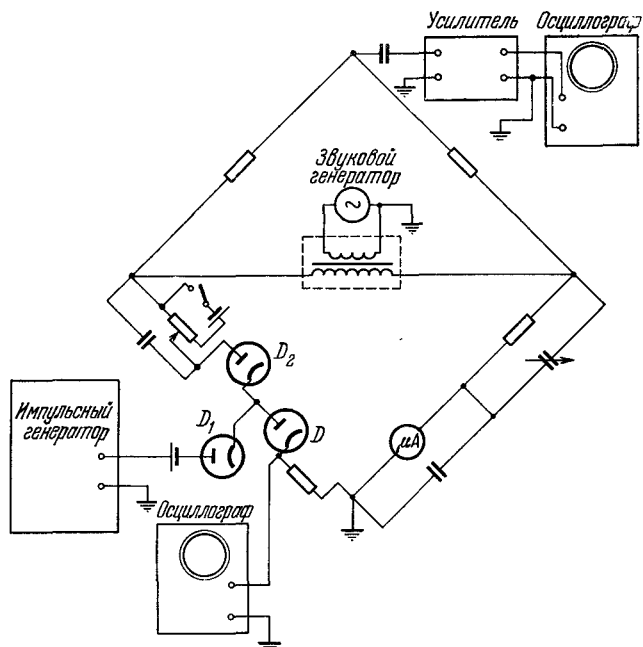


Рис. 5.14. Принципиальная схема установки для измерения электронной температуры в паузах между импульсами [9].

суммарное сопротивление исследуемой лампы и диода D_2

$$R_{\Sigma} = \frac{1}{i_0} \left(\frac{kT}{q} + \frac{kT_2}{q} \right), \quad (5.6.1)$$

где i_0 — постоянная составляющая тока через диоды*), T_2 — температура катода D_2 .

*) Можно ввести поправку на скважность импульсов, если надо.

Из (5.6.1) видно, что схема на рис. 5.14 позволяет непосредственно определять изменение температуры эмитирующей поверхности оксида исследуемой лампы при включении импульсного напряжения даже при неизвестной температуре T_2 . Одновременно можно определить изменение температуры металлической подложки и измерить, таким образом, перепад температуры на слое оксида. Если время между импульсами много меньше, чем время τ установления температуры в оксидном покрытии, то схема на рис. 5.14 измеряет среднее увеличение температуры $\Delta \bar{T}$ поверхности в импульсном режиме. Согласно (5.2.18)

$$\Delta \bar{T} = \frac{\bar{Q}_{\text{днк}} d^2}{2\kappa}. \quad (5.6.2)$$

Для определения теплопроводности из (5.6.2) нужно знать среднюю мощность $\bar{Q}_{\text{днк}}$, выделяющуюся в слое. Она может быть определена по величине разогрева зерна, если предварительно снять градуировочную кривую зависимости температуры зерна от мощности подогревателя, аналогично тому как это описано в § 4*).

Другой метод измерения κ нестационарный. Он основан на измерении времени τ установления теплового равновесия в оксидном покрытии. Его принципиальная схема приведена на рис. 5.15. Оксид исследуемой лампы D разогревается длинным одиночным импульсом тока, проходящим через реле, которое питается от мультивибратора M . После окончания импульса подключается через диод D_1 цепь задержки, и с помощью осциллографа измеряется время спада тока задержки.

Если увеличение температуры оксида невелико, то изменение напряжения на нагрузочном сопротивлении R можно рассчитать в линейном приближении, заменяя диоды их дифференциальными сопротивлениями $R_i = kT/qi_0$ и $R_{i1} = kT_1/qi_0$. Диод D с изменяющейся

*) Для более точного измерения следует еще определить коэффициент η (см. § 4), учитывающий, что из-за потерь к подогревателю нужно подводить большую мощность, чем к аноду, при одинаковом ΔT зерна. Величина η может быть измерена, например, путем нагревания оксида электронной бомбардировкой извне.

температурой $\delta T(t)$ можно заменить эквивалентным генератором э.д.с.

$$\delta V(t) = V_0 \frac{\delta T(t)}{T}. \quad (5.6.3)$$

Изменение напряжения на нагрузочном сопротивлении

$$\delta V_R(t) = \frac{V_0 \frac{\delta T(t)}{T} R}{R + R_i + R_{i1}} \quad (5.6.4)$$

в этом случае пропорционально изменению температуры

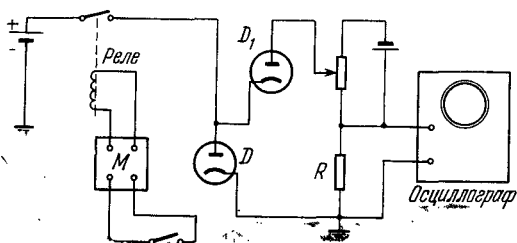


Рис. 5.15. Схема для измерения времени установления теплового равновесия оксидного покрытия [38].

$\delta T(t)$. Линейное приближение справедливо, если изменение напряжения на диодах D и D_1 много меньше, чем соответствующее kT/q , т. е. при условии, что

$$\frac{V_0 \frac{\delta T}{T} R_i}{R + R_i + R_{i1}} \ll \frac{kT}{q}. \quad (5.6.5)$$

Условие (5.6.5) можно легко выполнить при соответствующем выборе рабочего тока i_0 и нагрузочного сопротивления R . Нестационарный метод определения теплопроводности оксидных покрытий в электронных лампах очень удобен, так как он не требует никаких дополнительных измерений, кроме толщины и пористости слоя*). Разогрев зерна незначителен и не мешает измерению τ ,

*) Последнее необходимо для вычисления теплоемкости.

время установления температуры ядра получается обычно значительно больше, чем τ оксида, которое в слыхах меняется от 10 до 500 мсек.

Некоторые результаты измерения теплопроводности катодных покрытий ламп в зависимости от пористости

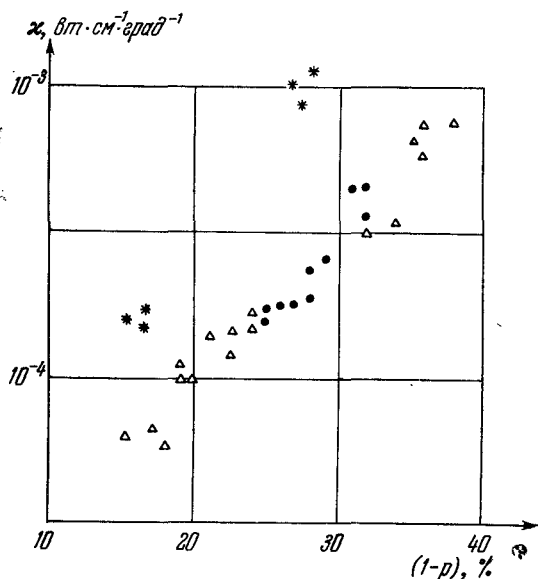


Рис. 5.16. Теплопроводность оксидных катодов в зависимости от заполнения покрытия зернами [38].

• BaO; ● (BaSr)O; Δ (BaSrCa)O.

представлены на рис. 5.16 [38]. Хорошо видно, что κ очень быстро увеличивается с уменьшением пористости покрытий. Двойные и тройные оксиды имеют более или менее одинаковую теплопроводность, тогда как чистый BaO имеет большую теплопроводность при одинаковой пористости, по-видимому, вследствие лучшего спекания и большего размера зерен BaO.

Теплопроводность оксидных покрытий катодов измерялась также стационарным методом по величине перепада температуры на слое при снятии импульсного тока (см.

подробнее гл. VI, § 8). В табл. 5.1 приведено сравнение значений κ , измеренных разными методами: κ_1 — по времени установления температуры; κ_2 — при измерении температуры в паузах между импульсами по току задержки; при вычислении κ_3 температура поверхности определялась по увеличению тока эмиссии.

Таблица 5.1

Теплопроводность оксидных покрытий катодов, измеренная разными методами (тройной оксид, $(1 - p) = 25\%$) [38]

№ образца	$\kappa \cdot 10^4$, <i>вт.см⁻¹ град⁻¹</i>		
	κ_1	κ_2	κ_3
8	1,6	1,7—2,0	1,9—2,2
10	1,7	1,8—2,1	2,0—2,5
16	1,6	1,8—2,0	—
22	1,7	1,8—2,1	2,1—2,3

Следует отметить, что теплопроводность у оксидного покрытия катодов обычно оказывается заметно больше (при одинаковой пористости), чем у оксидных слоев между двумя кернами. Возможно, это связано с разной структурой слоев. Когда карбонаты разлагаются в тонком слое между двумя кернами, образующийся газ должен создавать каналы, идущие вдоль слоя и перпендикулярно к тепловому потоку. При образовании оксидных покрытий катодов газы легко выходят в баллон, а получающиеся каналы и трещинки вследствие изменения объема должны идти перпендикулярно к слою, т. е. вдоль теплового потока.

ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ОКСИДНОГО КАТОДА

В настоящей главе рассматриваются эмиссионные характеристики после всех технологических процессов обезгаживания и активации оксидных покрытий, в результате которых получаются стабильные и воспроизводимые значения эмиссии, а следовательно, и работы выхода оксида. Обсуждение гипотез, объясняющих микроскопические процессы, определяющие степень активации катода, целесообразно провести позже, после того как будут изложены основные экспериментальные факты.

§ 1. Экспериментальные эмиссионные характеристики оксидного катода

По элементарной теории эмиссионные (вольтамперные) характеристики диодов должны состоять из трех частей: 1) области токов задержки при отрицательных напряжениях на аноде, когда ток меняется с напряжением по экспоненциальному закону; 2) области пространственного заряда, когда ток приблизительно пропорционален анодному напряжению в степени $3/2$; 3) области насыщения, когда ток должен увеличиваться с напряжением по закону Шоттки. Эти четко выраженные участки эмиссионной характеристики должны быть разделены довольно узкими переходами, для которых получаются более сложные зависимости тока от напряжения [1, 2, 3, 3а]. При низких температурах «участок $3/2$ » фактически исчезает, и участок токов задержки должен резко переходить в область насыщения.

Однако экспериментальные эмиссионные характеристики оксидных катодов обычно значительно отличаются от теоретических*). Это часто требует специального рассмотрения, без которого бывает трудно определить действительную величину тока насыщения и работу выхода катода. Поскольку разные авторы снимают эмиссионные характеристики разными методами и по-своему определяют из них ток насыщения, результаты обычно трудно сопоставимы между собой, и не всегда можно сделать даже качественный вывод о том, в каком случае активность покрытия была более высокой.

Экспериментальная зависимость тока от напряжения в области токов задержки обычно не получается строго прямой в масштабе $\ln j = f(V_a)$, хотя теоретически

$$\ln j = \ln [120T^2 (1 - r)] - \frac{\Phi_a - qV_a}{kT}. \quad (6.1.1)$$

Более того, при низких температурах переход от экспоненциальной зависимости (задерживающее напряжение) к насыщению (ускоряющее напряжение) получается «размазанным», как, например, в экспериментах [4]; рис. 6.1. Отсутствие четкого перехода к насыщению в области слабых электрических полей, когда эффект Шоттки, даже аномальный, еще не должен сказываться, привело Ноттингема [1] к мысли, что медленные электроны могут обладать аномально большим коэффициентом отражения от

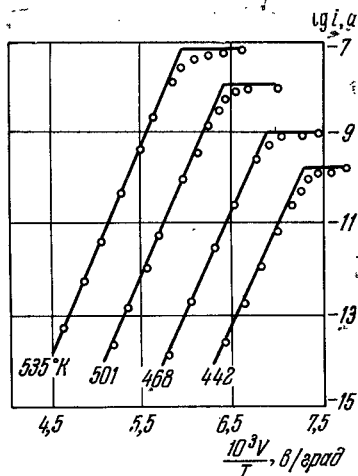


Рис. 6.1. Эмиссионные кривые в задерживающем поле при низких температурах [4]. Сплошные линии — теоретические кривые, кружки — экспериментальные данные.

*) Особенно, если не принято специальных мер, устраняющих различные вторичные явления.

металлического анода. В этом случае по мере роста напряжения энергия электронов, попадающих на анод, увеличивается, а коэффициент отражения должен уменьшаться. Однако прямые эксперименты [6] (как и теоретические расчеты [4]) не подтвердили гипотезу Ноттингема.

«Размазывание» перехода от тока задержки к току насыщения может получаться также вследствие «пятнистости» анода. На рис. 6.2 показано, что в этом случае

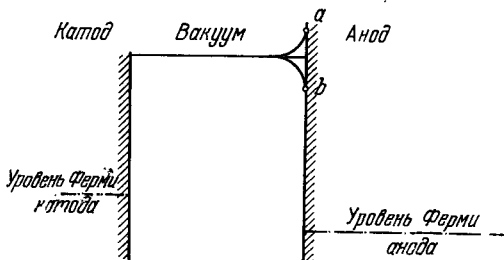


Рис. 6.2. Энергетическая диаграмма при «пятнистости» анода. (a — «пятно» с большим ф, b — с малым ф).

даже при отсутствии в зазоре поля контактной разности потенциалов отдельные участки поверхности анода (обозначенные буквой a) могут отражать электроны. Но эксперимент [4] показал, что рост тока эмиссии имеет место и тогда, когда принимаются специальные меры, обеспечивающие однородность поверхности анода по работе выхода. Таким образом, основные причины «аномалии» нужно искать в свойствах самого катода. Дальше мы подробно рассмотрим свойства эмиттирующей поверхности оксидного катода, а пока лишь отметим, что увеличение тока эмиссии с ростом тянущего поля следует ожидать уже потому, что поверхность оксидного катода не является идеально гладкой. На шероховатой поверхности тянущее поле, искривляя траектории электронов, должно увеличивать ток эмиссии за счет тех электронов, которые в отсутствие поля перелетали бы с одного выступа оксида на другой.

В сильных электрических полях за областью насыщения должна следовать область роста тока вследствие эффекта Шоттки. При низких температурах для ОК на-

клон прямых Шоттки получается в несколько раз больше нормального теоретического [4] значения. По аналогии с металлопленочными катодами аномальный эффект Шоттки ОК обычно [1, 4] связывают с «пятнистостью» поверхности катода. Однако такое объяснение во всяком случае

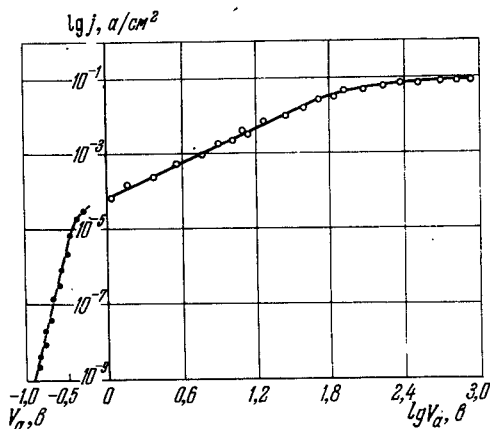


Рис. 6.3. Вольтамперная характеристика диода с оксидным катодом при $T = 870^\circ \text{K}$ [9] (обратите внимание на изменение масштаба по горизонтальной оси).

не представляется однозначно доказанным. Другими причинами, приводящими к увеличению тока эмиссии в тянущем электрическом поле, могут быть увеличение эмиттирующей поверхности вследствие шероховатостей и пор, концентрация поля на остриях, а также «изгиб зон» полупроводника у поверхности [7]. Далее мы подробнее остановимся на всех этих вопросах, а пока лишь отметим, что предположение о больших неоднородностях в работе выхода ОК плохо согласуется с рядом экспериментальных данных, в частности, с опытами Никонова и Бейнар [8], измерявших работу выхода оксидного катода по контактной разности потенциалов.

Экспериментальные эмиссионные характеристики ОК при более высоких температурах показаны на рис. 6.3 [9].

Качественно на эмиссионных характеристиках различаются область токов задержки и участок «трех вторых», заканчивающийся более или менее четко выраженной областью насыщения. Однако получающиеся характеристики не всегда оказываются воспроизводимыми и не зависящими от условий эксперимента.

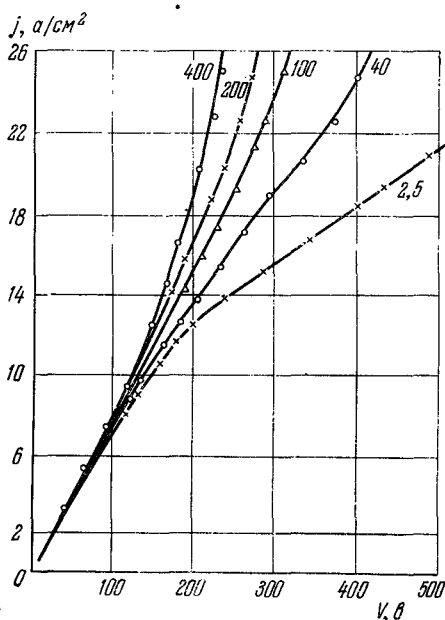


Рис. 6.4. Вольт-амперные характеристики диода при разных частотах повторения импульсов [10]. Цифры у кривых — частоты следования импульсов в секунду (длительность импульса 4 мксек).

На постоянном токе при высоких температурах снять эмиссионные характеристики не удается вследствие разогрева катода (часто и анода), явления анодного отравления и, наконец, искрения, которое может привести к разрушению оксидного покрытия. Поэтому при высоких температурах эмиссионные характеристики снимают в импульсном режиме. На рис. 6.4 показано [10], как ме-

няется вид эмиссионных характеристик в зависимости от скважности импульсов анодного напряжения. Рост эмиссии в области насыщения при уменьшении скважности объясняется увеличением температуры наружной поверхности оксида за счет джоулева тепла, выделяющегося в покрытии. На одиночных импульсах (или при очень большой скважности) область насыщения хорошо видна и может быть использована для определения работы выхода ОК. Напротив, при больших плотностях тока и небольших скважностях область насыщения может совсем не наблюдаться: ток растет с напряжением по закону, близкому к «трем вторым» вплоть до плотностей 100 а/см^2 и больше, пока не наступает искрение [11].

Однако, как правило, избегают работать при очень больших плотностях тока ОК, так как из-за разогрева джоулевым теплом сильно увеличивается распыление окислов, уменьшается срок службы катода. Поэтому в непрерывном режиме плотность тока редко превышает несколько десятых а/см^2 . В импульсном же режиме оказываются допустимыми токи до 10 а/см^2 и больше.

Большие плотности тока нужны в лампах СВЧ (клинтроны, ЛБВ), работающих как в импульсном, так и непрерывном режиме. Для уменьшения тепловыделения в оксидном слое в таких случаях уменьшают толщину слоя, а для лучшего отвода тепла применяют карбонатные покрытия максимальной плотности [12, 59, 165].

§ 2. Эффективная эмиттирующая поверхность оксидного катода

Оксидное покрытие, полученное разложением карбонатов в лампе, состоит из отдельных кристалликов окислов, занимающих обычно всего 20—40% объема слоя. Поэтому наружная поверхность оксидного катода совсем не похожа на идеальную плоскость. При рассмотрении в микроскоп хорошо видна шероховатость поверхности — на поверхность слоя выходит лабиринт сообщающихся пор, уходящий в глубь покрытия до самого металлического ядра. Схематически структура оксидного слоя показана на рис. 6.5. Как показывают измерения длины свободного пробега электронов в порах [13, 14], средняя

глубина пор по прямой равна нескольким микронам (3—5 $\mu\text{к}$) в объеме и, видимо, такого же порядка (или несколько больше) для поверхностного слоя.

Распределение потенциала в оксидном слое и вакуумном промежутке между катодом и анодом схематически показано на рис. 6.6 в двух случаях: *a* — анодный ток ограничен пространственным зарядом и *b* — ток ограничен эмиссией катода. Кривые распределения потенциала

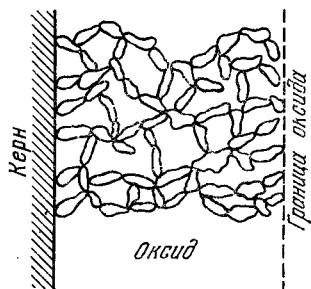


Рис. 6.5. Структура оксидного слоя (схематически)

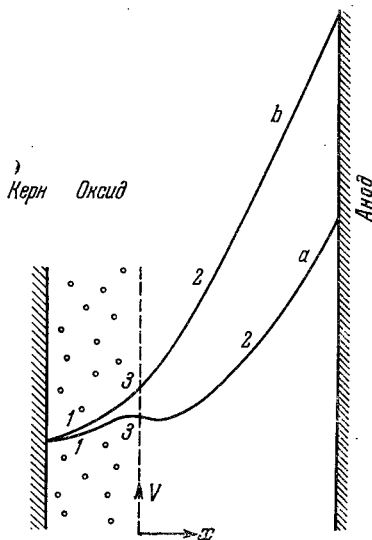


Рис. 6.6. Распределение электрического потенциала в оксидном слое в вакуумном промежутке.

состоят из линейного участка (1), соответствующего омическому падению напряжения в слое оксида, падения напряжения на вакуумном промежутке (участок 2) и переходной области (3) у поверхности оксида, в которой напряженность поля плавно меняется от значения в вакууме до значения в слое оксида. Когда анодный ток ограничен пространственным зарядом, напряженность поля в переходном слое у поверхности оксида меньше, чем в объеме слоя, и даже может быть противоположного знака. Когда анодный ток ограничен эмиссией, напряженность поля в вакууме обычно значительно

больше, чем в слое оксида, и в поверхностном слое напряженность быстро уменьшается в глубь слоя.

Действительная «микроскопическая» картина изменения потенциала в поверхностном слое является очень сложной, на рис. 6.6 показаны лишь сглаженные кривые, усредненные по некоторому участку слоя оксида. Особенно сложная микроскопическая картина электрического поля на поверхности оксидного покрытия должна получаться в случае ускоряющего поля на катоде (рис. 6.6, кривая *b*). Так как собственная проводимость зерен оксида, без учета сопротивления контактов между зернами, довольно велика, то должно происходить усиление напряженности поля на выступающих зернах оксида. Это, а также общее увеличение (развитие) поверхности должны приводить к уменьшению напряженности поля (по сравнению со средней \mathcal{E}) на кристалликах, расположенных дальше от поверхности (рис. 6.7).

Из рис. 6.7 видно, что наличие ускоряющего поля у поверхности катода должно приводить к увеличению тока эмиссии, так как часть электронов, которые при $\mathcal{E} = 0$ перелетали в приповерхностном слое с одного зерна на другое, в тянущем поле может вылететь наружу.

Таким образом, в ускоряющем электрическом поле как бы увеличивается эффективная поверхность эмиттера за счет боковой и даже «тыловой» части поверхности наружных зерен и большего участия в эмиссии внутренних зерен оксидного покрытия. В этом смысле оксидный катод аналогичен так называемому «полому катоду», представляющему собой полость с отверстием, покрытую внутри эмиттирующим веществом.

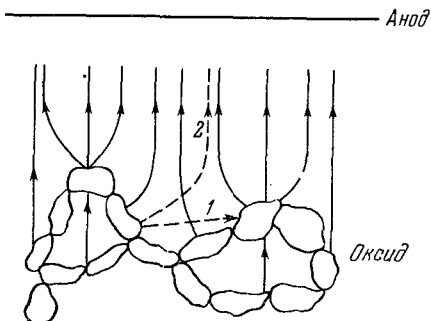


Рис. 6.7. Ускоряющее поле у поверхности оксида.

1 и 2 — траектории электронов в отсутствие ускоряющего поля и в ускоряющем поле.

В случае задерживающего поля у поверхности катода при снятии токов задержки или когда анодный ток ограничен большим пространственным зарядом, структура эмиссионного слоя ОК не должна сказываться на величине тока эмиссии. Этот вывод легко понять, если представить, что гладкий анод имеет такую же температуру, как и катод, и воспользоваться принципом детального

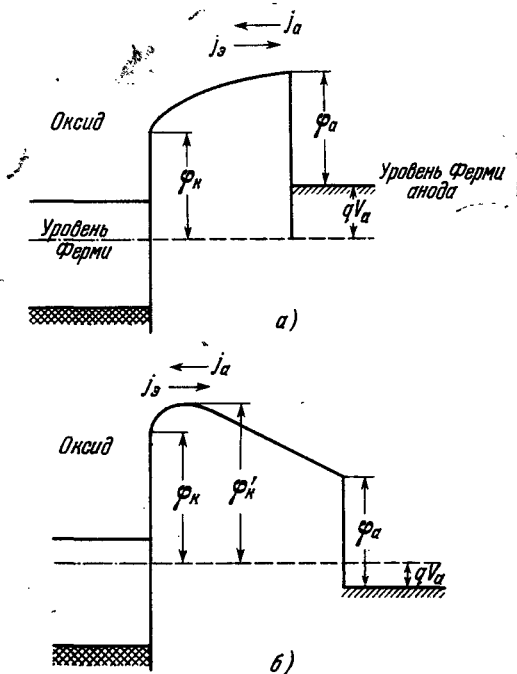


Рис. 6.8. Распределение потенциальной энергии для случая, когда к аноду приложено задерживающее напряжение (а), и для случая, когда анодный ток ограничен пространственным зарядом (б).

равновесия. На рис. 6.8, а показано распределение потенциальной энергии в системе оксидный катод — вакуум — металлический анод, когда к аноду приложено задерживающее напряжение V_a ; ток с катода на анод равен току эмиссии с гладкой поверхности анода с работой выхода

($\varphi_a + qV_a$). На рис. 6.8, б показано распределение потенциала для случая, когда ток ограничен пространственным зарядом в вакууме. Если минимум потенциала находится на расстоянии от катода значительно большем, чем размеры отдельных шероховатостей, то ток эмиссии будет равен току с гладкой поверхности с работой выхода φ_k , и отдельные неровности поверхности, а также наличие тянущего (омического) поля в глубине слоя оксида не будут сказываться. Таким образом, пока у поверхности катода имеется задерживающее поле, вольтамперная характеристика диода с ОК не должна отличаться от идеальной, рассчитанной Лэнгмюром, если учесть, конечно, омическое падение напряжения на слое оксида.

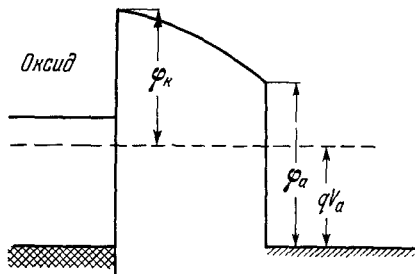


Рис. 6.9. Потенциальная диаграмма в условиях ускоряющего поля у катода.

На рис. 6.9 показано распределение потенциала для случая ускоряющего поля у поверхности катода. Казалось бы, что и в этом случае из принципа детального равновесия следует, что эмиссия с ОК будет равна эмиссии с гладкой поверхности с работой выхода φ_k . Этот парадокс легко разъясняется, если перейти от усредненного распределения потенциала у поверхности ОК (рис. 6.9) к реальной картине электрического поля (рис. 6.7). В случае гладкой эмиттирующей поверхности катода электрон должен преодолеть приложенную разность потенциалов (в эквивалентной задаче, где рассматривается ток с анода на катод) за счет своей кинетической энергии $mv_{\parallel}^2/2$, где v_{\parallel} — составляющая скорости, параллельная среднему полю. В случае шероховатой поверхности катода часть разности потенциалов электрон преодолевает за счет тангенциальной составляющей кинетической энергии $mv_{\perp}^2/2$. Поэтому $mv_{\parallel}^2/2$ может быть меньше разности потенциалов в вакууме. Когда же максимум потенциальной энергии лежит в области, куда искривления силовых

линий поля, созданные шероховатостями поверхности катода, не распространяются, и поле однородно (рис. 6.8, а и б), ОК эквивалентен эмиттеру с гладкой поверхностью.

Оценим по порядку величины те значения напряженностей поля у поверхности ОК, при которых увеличение эффективной эмиттирующей поверхности, связанное с искривлением траекторий электронов, должно быть существенным. Среднее смещение электронов к поверхности под действием поля

$$S_{\parallel} \approx \frac{q\bar{\mathcal{E}}}{2m} \left(\frac{L}{\bar{v}} \right)^2, \quad (6.2.1)$$

где L — длина свободного пробега электронов, \bar{v} — средняя тепловая скорость электронов, $\bar{\mathcal{E}}$ — средняя напряженность поля в приповерхностном слое, существенном для эмиссии. При выводе (6.2.1) предполагалось, что поле не очень сильно, так что время пролета определяется начальными тепловыми скоростями электронов. Толщина этого приповерхностного слоя должна быть порядка длины свободного пробега электронов, так как вероятность выхода наружу электронов с большей глубины невелика. Полагая $S_{\parallel} \sim L$, мы получаем, что

$$\bar{\mathcal{E}} \sim \frac{kT}{qL}. \quad (6.2.2)$$

Так как длина свободного пробега L обычно равна 2—5 мкм, мы получаем, что эффект полого катода должен иметь место в интервале напряженностей поля $1 \cdot 10^2 \div 1 \cdot 10^3$ в/см при рабочих температурах ОК. Это сравнительно слабые электрические поля, при которых эффект Шоттки еще не сказывается*).

В области более сильных электрических полей, порядка 10^4 в/см, следует ожидать, что эффект увеличения эмиттирующей поверхности будет стремиться к насыщению. Действительно, средняя напряженность электрического поля спадает в глубь оксидного слоя по экспоненциальному закону, так как

$$\frac{d\bar{\mathcal{E}}}{dx} = -4\pi\bar{\rho}. \quad (6.2.3)$$

*) Эффект Шоттки становится существенным при $\bar{\mathcal{E}} > 10^4$ в/см.

В свою очередь

$$\bar{\rho} = c\bar{\mathcal{E}}, \quad (6.2.4)$$

откуда

$$\bar{\mathcal{E}} = \bar{\mathcal{E}}_0 e^{-4\pi c x}, \quad (6.2.5)$$

где $\bar{\rho}$ — средняя плотность заряда в слое оксида, c — некоторый коэффициент пропорциональности, $\bar{\mathcal{E}}_0$ — средняя напряженность поля на наружной поверхности оксидного слоя.

Таким образом, толщина слоя, в котором напряженность электрического поля $\bar{\mathcal{E}}$ больше или порядка kT/qL , растет с ростом $\bar{\mathcal{E}}_0$ по логарифмическому закону. С другой стороны, вероятность выхода электрона наружу уменьшается с ростом x примерно как $e^{-x/L}$. Поэтому в сильных полях толщина эмиттирующего приповерхностного слоя оксида перестает расти с ростом поля и эффект увеличения эмиттирующей поверхности стремится к насыщению. Основную роль в дальнейшем увеличении тока с ростом $\bar{\mathcal{E}}$ должен играть теперь эффект Шоттки, усложненный, конечно, неоднородным распределением поля по поверхности катода.

Рассмотрим теперь, как описанная выше картина эмиссии с ОК должна отразиться на вольт-амперных характеристиках диода с оксидным катодом. При сравнительно небольших анодных напряжениях, когда ток ограничен пространственным зарядом, ОК не отличается от идеально гладкого катода, и ток в зависимости от напряжения меняется по «закону 3/2» (участок 1 кривой на рис. 6.10).

С ростом анодного напряжения у поверхности катода появляется ускоряющее поле. Это приводит к росту

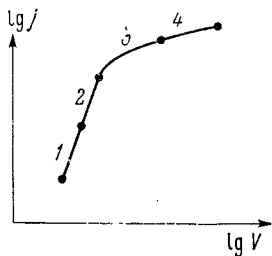


Рис. 6.10. Схема вольт-амперной характеристики диода с оксидным катодом (в отсутствие разогретов и анодного отравления):

- 1 — область «закона 3/2»,
- 2 — область быстрого роста эмиссии в ускоряющем поле,
- 3 — переходный участок,
- 4 — область насыщения (эффект Шоттки).

эмиссии ОК за счет увеличения эмиттирующей поверхности и соответствующему увеличению пространственного заряда в вакууме, ограничивающему напряженность поля у катода. Для определения тока через диод при некотором V_a при наличии ускоряющего поля у поверхности нужно построить характеристику зависимости тока эмиссии от напряженности поля на катоде $j = f_1(\bar{\mathcal{E}}_K)$ (рис. 6.11).

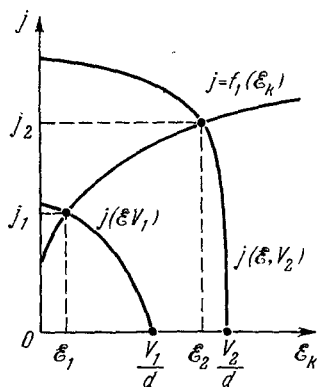


Рис. 6.11. К построению вольтамперной характеристики диода с ОК с учетом роста эффективной эмиттирующей поверхности в ускоряющем поле. Ток j определен при $V_a = V_1$ и $V_a = V_2$.

становится равной везде V_a/d (участок 4 на рис. 6.10). На рис. 6.10 показана еще промежуточная область 3. При больших плотностях тока фактический вид вольтамперных характеристик зависит еще от изменения температуры оксидного покрытия вследствие нагревания его за счет джоулева тепла, а также анодного отравления (см. гл. IX). Поэтому, как уже отмечалось выше, хорошее насыщение получается только при очень большой скважности импульсов.

Экспериментальное определение величины эффективной эмиттирующей поверхности ОК в ускоряющем поле можно произвести с помощью сильного продольного магнитного поля [9]. На рис. 6.12 показаны вольтамперные

Из решения уравнения Пуассона для вакуумного промежутка при данной геометрии имеем еще зависимость анодного напряжения от тока и напряженности поля на катоде $V_a = f(\bar{\mathcal{E}}_K, j)$ или $\bar{\mathcal{E}}_K = f_2(V_a, j)$ (рис. 6.11). Точка пересечения этих кривых определяет анодный ток при заданных V_a и $\bar{\mathcal{E}}_K$. Если при этом значение напряженности поля у катода $\bar{\mathcal{E}}_K$ значительно меньше, чем V_a/d , то вольтамперная характеристика диода будет слабо отклоняться от «закона 3/2» (участок 2 кривой на рис. 6.10). При больших значениях анодного напряжения пространственный заряд рассасывается и

напряженность поля в вакууме

характеристики в отсутствие поля и в магнитном поле для довольно высоких температур катода, а на рис. 6.13 — для более низких температур, когда область пространственного заряда фактически отсутствует. В продольном магнитном поле электроны летят не вдоль силовых линий

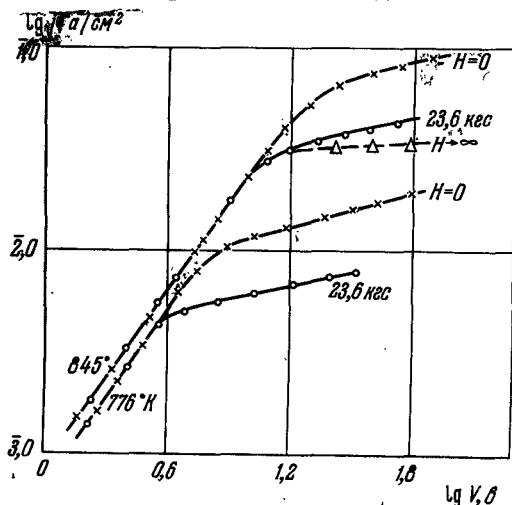


Рис. 6.12. Эмиссионные характеристики диода в продольном магнитном поле $H = 23,6 \text{ кэс}$ [9].

электрического поля, а по спирали вокруг магнитных силовых линий. Поэтому часть электронов будет возвращаться на стенки пор. На рис. 6.12 и 6.13 видно, что продольное магнитное поле не влияет на ток в области токов задержки и на начальном участке «области $3/2$ ». Однако продольное магнитное поле вызывает существенное снижение тока не только в области насыщения, но и в конце «области $3/2$ ».

Можно показать, что в очень сильном продольном магнитном поле ток эмиссии с развитой, шероховатой поверхности в ускоряющем поле равняется току, который снимался бы с гладкой поверхности с такой же работой выхода. Для этого воспользуемся опять принципом детального равновесия и будем вычислять ток с гладкой

поверхности на шероховатую в задерживающем электрическом поле. Из закона сохранения энергии следует, что

$$\frac{mv_{0\parallel}^2}{2} + \frac{mv_{0\perp}^2}{2} = qV + \frac{mv_{K\parallel}^2}{2} + \frac{mv_{K\perp}^2}{2}, \quad (6.2.6)$$

где V — разность потенциалов в вакууме между анодом и

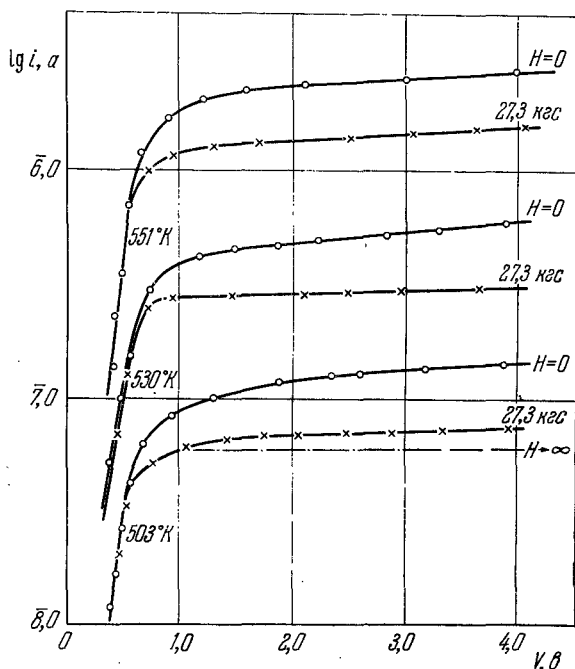


Рис. 6.13. Эмиссионные характеристики диода при разных значениях H в области перехода от токов задержки к насыщению [9].

катодом, v_{\parallel} и v_{\perp} — составляющие скорости электрона вдоль и перпендикулярно к полю, значки «0» и «к» относятся к начальным и конечным значениям соответственно.

В очень сильном магнитном поле v_{\perp} не может измениться [15], т. е. $v_{0\perp} = v_{K\perp}$. Таким образом, ток

определяется электронами, у которых

$$\frac{mv_{0\parallel}^2}{2} - qV > 0, \quad (6.2.7)$$

как и для случая гладкой поверхности.

Очень сильное поле в нашем случае означает, что радиус закручивания электронов $R = mv_{\perp}c/qH$ должен

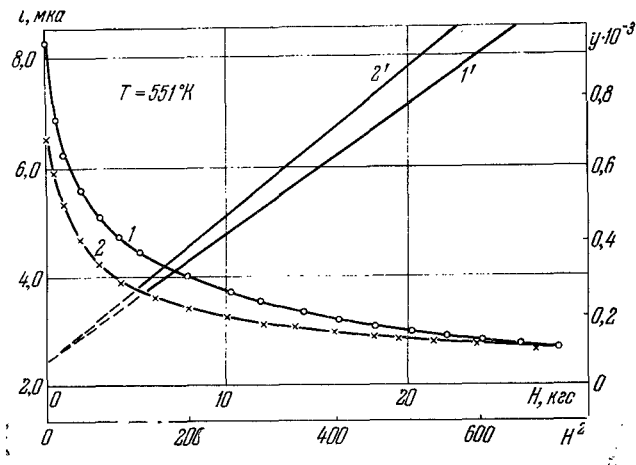


Рис. 6.14. Зависимость тока эмиссии от напряженности продольного магнитного поля при $V_a = \text{const}$ [9].

быть меньше расстояния, на котором меняется тангенциальная составляющая электрического поля. Таким образом, очень сильное поле реализуется, когда R много меньше линейных размеров зерен и пор. В работе [9] в поле $H = 28 \text{ кГс}$ радиус закручивания тепловых электронов составлял приблизительно $0,5 \text{ мкм}$, т. е. примерно равнялся радиусу зерен. Поэтому в [9] измеренная зависимость i от H (рис. 6.14) экстраполировалась на $H = \infty$. Было найдено, что экспериментальная зависимость изменения тока от магнитного поля во всех случаях удовлетворительно описывается двухпараметрической

эмпирической формулой

$$\frac{\Delta i(H)}{i_0} = \frac{aH^2}{1 + bH^2}, \quad (6.2.8)$$

где a и b — неизвестные параметры.

Для определения a и b по экспериментальным данным строится зависимость $y \equiv \frac{H^2}{\Delta i(H)/i_0}$ от $x \equiv H^2$. Такое построение показано на рис. 6.14 (кривые 1' и 2'). Видно, что точки хорошо ложатся на прямую. Это подтверждает принятую зависимость (6.2.8). Отрезок, отсекаемый прямой на оси y , равен $1/a$, а наклон прямой равен b/a . При известных a и b легко вычислить $\Delta i_{H \rightarrow \infty}$:

$$\Delta i_{H \rightarrow \infty} = i_0 \frac{a}{b}. \quad (6.2.9)$$

Следует отметить, что хорошее совпадение экспериментальных данных с эмпирической формулой (6.2.8) нельзя считать совсем случайным. Из общих соображений ясно, что зависимость $\Delta i/i_0$ от H должна быть квадратичной по H в слабых полях *) и стремиться к насыщению в сильных магнитных полях. Выражение (6.2.8) является простейшей функцией, удовлетворяющей этим свойствам.

На рис. 6.12 и 6.13 показаны для некоторых кривых и результаты экстраполяции на $H = \infty$. Видно, что при низких температурах и слабых электрических полях ($\mathcal{E} < 10^2$ в/см) в продольном магнитном поле получают хорошее постоянство эмиссионного тока от V_a и довольно резкий переход от токов задержки к насыщению. При больших плотностях тока, высоких температурах и больших напряженностях поля ($\mathcal{E} \sim 10^2 - 10^3$ в/см) в магнитных полях до 24 кгс еще не наблюдается полного насыщения эмиссии даже при экстраполяции экспериментальных данных на $H = \infty$, хотя рост тока с напряжением в продольном магнитном поле происходит значительно медленнее, чем без поля.

Таким образом, экспериментально показано, что у поверхности ОК в интервале напряженностей поля от

*) То есть не меняться при изменении направления магнитного поля.

10 до $\sim 3 \cdot 10^3$ в/см основной прирост тока связан с ростом эффективной поверхности, эмиттирующей электроны наружу. Ток по этой причине может увеличиваться в 2—3 раза, а возможно и больше. При этом появление тянущего поля у катода и рост эффективной эмиттирующей поверхности могут вначале происходить без заметного излома вольтамперной характеристики и отклонения от «закона $\frac{3}{2}$ ».

Данные на рис. 6.12 и 6.13 получены [9] для оксидных покрытий, нанесенных напылением. Однако такого же роста эффективной поверхности следует ожидать и для более плотных покрытий, например нанесенных катодфорезом, так как хотя при увеличении плотности и уменьшается глубина приповерхностного слоя, из которого электроны могут вытягиваться наружу, но во столько же раз увеличивается и общая поверхность зерен на единицу объема.

Конечно, с ростом плотности оксидного покрытия растет и напряженность поля, необходимая для соответствующего увеличения тока эмиссии, а также должна расти и напряженность продольного магнитного поля, необходимая для подавления эффекта увеличения эмиссии вследствие шероховатости поверхности.

Оценим величину продольного магнитного поля, при которой эмиссия с развитой поверхности будет приближаться к эмиссии с гладкой поверхности. Легко показать [15], что при наложении продольного магнитного поля максимальная энергия, которую электрон с нулевой начальной скоростью может набрать в однородном поле \mathcal{E}_\perp , равна

$$E_{\max} = 2mc^2 \frac{\mathcal{E}_\perp^2}{H^2}, \quad (6.2.10)$$

где c — скорость света. В неоднородном поле у поверхности оксида электрон, набрав эту энергию, может из-за наличия продольной составляющей скорости вылететь за пределы области, в которой действует \mathcal{E}_\perp . Полагая E_{\max} порядка kT , а \mathcal{E}_\perp порядка средней напряженности поля у поверхности катода, мы получаем, что для хоро-

шего насыщения в продольном поле необходимо, чтобы

$$H \gg \bar{\mathcal{E}} \left(\frac{2mc^2}{kT} \right)^{1/2}. \quad (6.2.11)$$

Из (6.2.11) следует, что при больших плотностях тока и напряженностях $\mathcal{E} \sim 3 \cdot 10^3$ в/см для насыщения тока нужны магнитные поля 50 ÷ 100 кгс.

В заключение этого параграфа попробуем произвести теоретическую оценку увеличения эмиссии с пористой поверхности, состоящей из отдельных зерен. Предположим, что электрическое поле у поверхности настолько сильно, что все вылетающие электроны, отойдя на небольшое расстояние от эмиттирующего их зерна, затем летят в основном в направлении к наружной поверхности оксида. Предположим далее, что вероятность вылета из слоя электрона, эмиттированного на глубине x , равна $e^{-x/L}$, где L — длина свободного пробега электрона в оксиде. Тогда плотность тока эмиссии с зернистой поверхности

$$j = j_0 \sum_i S_{\text{би}} n_i \int_0^{\infty} e^{-x/L} dx = j_0 L \sum_i S_{\text{би}} n_i, \quad (6.2.12)$$

где n_i — концентрация зерен данного сорта i в единице объема, $S_{\text{би}}$ — боковая поверхность этих зерен.

Длина свободного пробега определяется концентрацией зерен и их сечением захвата электрона $S_{\perp i}$

$$L = \frac{1}{\sum_i n_i S_{\perp i}}. \quad (6.2.13)$$

Отсюда

$$j = j_0 \frac{\sum_i n_i S_{\text{би}}}{\sum_i n_i S_{\perp i}}. \quad (6.2.14)$$

В случае сферических зерен

$$S_{\text{би}} = 4S_{\perp i} \quad \text{и} \quad j = 4j_0. \quad (6.2.15)$$

Таким образом, в рассматриваемой простой модели в сильном электрическом поле эмиссия с зернистой поверх-

ности получается в 4 раза больше эмиссии с гладкой поверхности. В эксперименте с продольным магнитным полем [9] наблюдалось изменение тока приблизительно в 3,3 раза. Учитывая упрощенность модели и трудность реализовать одновременно сильное электрическое и магнитное поля, такое совпадение следует считать вполне удовлетворительным.

§ 3. Эффект Шоттки на оксидном катоде

Обычно насыщение тока эмиссии с ОК выражено не так резко, как на металлических катодах. Если построить эмиссионные кривые в координатах Шоттки $\ln j = f(\sqrt{\mathcal{E}})$, то, хотя экспериментальные точки часто удовлетворительно ложатся на прямые линии, наклон прямых получается значительно больше теоретического для однородной плоской эмиттирующей поверхности [16, 17].

Аномальный наклон кривых Шоттки объяснялся обычно двумя причинами: 1) неоднородностью поверхности оксида по работе выхода («пятнистостью») и 2) концентрации поля на остриях зерен и выступах шероховатой поверхности оксидного катода.

Было показано также [10], что в области «насыщения» эмиссия ОК может очень сильно зависеть от скважности импульсов. При уменьшении частоты повторения импульсов получается лучшее насыщение анодного тока и соответственно меньший наклон кривых Шоттки.

Увеличение тока с ростом частоты повторения импульсов объяснялось [10] увеличением температуры оксидного покрытия. При этом было получено значение теплопроводности пористого оксида, которое хорошо согласовывалось с другими экспериментами. Имеются и прямые эксперименты [60], в которых увеличение температуры наружной поверхности ОК было измерено по токам задержки, снимавшимся в паузах между импульсами (см. гл. V, § 6).

Оказалось, что если снимать эмиссию в режиме одиочных импульсов или при очень большой скважности, то при напряженностях поля порядка 10^4 в/см на эмиссионной характеристике получается довольно большой участок с наклоном, близким к нормальному.

Остановимся подробнее на тех причинах, которые должны влиять на наклон прямых Шоттки. В настоящее время нет прямых экспериментальных данных о различии в работах выхода как между разными зёрнами ОК, так и по поверхности одного зёрна. Однако из общих соображений ясно, что, поскольку все зёрна ОК получены из одного карбоната и длительное время находятся в одинаковых условиях при высокой температуре, причем общая эмиссия не изменяется, не видно особых причин, почему зёрна должны различаться по работе выхода.

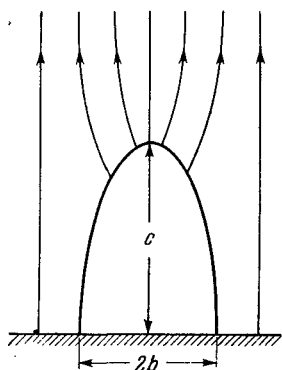


Рис. 6.15. Концентрация поля на выступах поверхности.

Кроме того, прямые эксперименты показывают [18, 19], что работа выхода оксида очень слабо чувствительна к присутствию примесей в исходном карбонате. Многочисленные попытки изменить работу выхода оксида специальным легированием не дали существенного эффекта [18, 20]. Далее, в огранке отдельных кристалликов (зёрен) должна преобладать грань (100), обладающая наименьшей поверхностной энергией. Поэтому вряд ли можно ожидать сильного эффекта неоднородностей работы выхода и на поверхности одного зёрна.

Перейдем к влиянию сложной геометрии поверхности оксидного покрытия на эффект Шоттки с ОК. Напряженность поля на внешней поверхности наружных зёрен может быть значительно больше средней напряженности электрического поля $\bar{E} = V_a/d$, получаемой, если рассматривать диод как плоский конденсатор. Из электростатики известно, например, что на выступе в виде полушеры на проводящей плоскости максимальная напряженность в 3 раза больше средней напряженности поля на плоскости. На реальной поверхности ОК мы можем ожидать в отдельных местах еще большей концентрации поля. Например, для выступа над проводящей плоскостью в виде половины эллипсоида вращения (рис. 6.15) макси-

мальная напряженность на вершине выступа [21] равна *)

$$\mathcal{E}_{\max} = \frac{\bar{\mathcal{E}}}{(\eta_0^2 - 1) \left(\frac{1}{2} \eta_0 \ln \frac{\eta_0 + 1}{\eta_0 - 1} - 1 \right)}, \quad (6.3.1)$$

где $\eta_0 = c(c^2 - b^2)^{-1/2}$, c — высота выступа, b — радиус основания. В случае тонкого острья, когда $b \ll c$, из (6.3.1) получаем

$$\mathcal{E}_{\max} \approx \frac{\bar{\mathcal{E}}}{b^2} \frac{c^2}{\ln(2c/b)}. \quad (6.3.2)$$

Однако усиление поля в одних местах должно сопровождаться уменьшением его в других, так как полный заряд, приходящийся на единицу (гладкой) поверхности катода, определяется средней напряженностью поля $\bar{\mathcal{E}}$. Нужно также учесть, что в области проявления эффекта Шоттки эффективная эмиттирующая поверхность ОК в несколько раз (3—4 раза) превышает соответствующую гладкую поверхность, поэтому при однородном распределении поля по всей эмиттирующей поверхности $\mathcal{E} \approx \bar{\mathcal{E}}/4$ и наклон прямых Шоттки был бы в 2 раза меньше нормального. Электрическое поле может существенно превышать $\bar{\mathcal{E}}$ лишь на маленьких площадях, а на большей части эмиттирующей поверхности напряженность поля должна быть значительно меньше $\bar{\mathcal{E}}$.

В случае нормального эффекта Шоттки с плоской поверхности ток в поле определяется формулой

$$j = j_0 e^{V \sqrt{\mathcal{E}_0}}, \quad (6.3.3)$$

где

$$\mathcal{E}_0 = \frac{(kT)^2 \epsilon + 1}{q^3 \epsilon - 1} \quad (6.3.4)$$

(ϵ — диэлектрическая проницаемость оксида). При рабочих температурах ОК \mathcal{E}_0 получается около $5 \cdot 10^4$ в/см.

*) Отметим, что выступы, размеры которых малы по сравнению с дебаевским радиусом экранирования для оксида, правильнее рассматривать не как проводящие, а как изолирующие. Однако вследствие большой диэлектрической проницаемости оксида картина поля у поверхности будет почти такой же, как у проводника.

В случае шероховатой поверхности плотность тока на единицу гладкой поверхности катода равна

$$j = j_0 \int \exp \left[\left(\frac{\mathcal{E}(f)}{\mathcal{E}_0} \right)^{1/2} \right] w(f) df. \quad (6.3.5)$$

В (6.3.5) интегрирование распространяется по поверхности всех зерен, приходящихся на единицу плоской поверхности оксида. $w(f)$ показывает, какая часть тока эмиссии с зерна выходит наружу, так что (см. § 2)

$$\int w(f) df \approx 3 \div 4. \quad (6.3.6)$$

Из (6.3.5) видно, что концентрация поля на отдельных участках эмиттирующей поверхности может привести к увеличению эмиссии и шоттковского наклона лишь для сравнительно больших полей, когда на отдельных участках \mathcal{E} станет больше \mathcal{E}_0 . Тогда из-за экспоненциальной зависимости j от \mathcal{E} дальнейший рост тока будет идти главным образом за счет этих участков. В слабых полях неравномерное распределение поля на поверхности должно приводить к уменьшению эффекта Шоттки по сравнению с гладкой поверхностью.

Таким образом, наклон прямых Шоттки, близкий к нормальному, получающийся в ряде экспериментов с ОК [10], объясняется сочетанием ряда причин и сам по себе еще не говорит об однородности ОК ни по эмиссии, ни по работе выхода. Поэтому и экстраполяция прямых Шоттки к $\bar{\mathcal{E}} = 0$ может не давать правильного значения плотности тока эмиссии с зерен оксида, даже если в экспериментах получаются прямые с нормальным наклоном. По-видимому, область нормального наклона прямых Шоттки получается, когда рост тока из-за увеличения эффективной эмиттирующей поверхности (см. § 2) замедляется, а электрическое поле еще слабо, так что действительный рост плотности тока (истинный эффект Шоттки) с зерен сравнительно мал и еще не компенсируется значительным увеличением тока с выступов ОК.

Рассмотрим теперь, как согласуются экспериментальные данные с предположением, что отдельные зерна оксидного покрытия мало различаются по работе выхода. Если

бы отдельные зерна по работе выхода существенно (т. е. на десятые электрон-вольта) отличались друг от друга, то при напряженностях внешнего электрического поля порядка 10^3 в/см при расстоянии между зернами ~ 1 мкм следовало бы ожидать значительного роста тока эмиссии вследствие «раскрытия» пятен с меньшей работой выхода. Этот рост эмиссии не должен зависеть от продольного магнитного поля. Между тем эксперимент показывает, что в области полей 10^3 в/см в сильном продольном магнитном поле эмиссия почти не растет, тогда как без магнитного поля эмиссия увеличивается в несколько раз. Это можно рассматривать как экспериментальное подтверждение того, что отдельные зерна на поверхности ОК имеют близкую работу выхода.

§ 4. Работа выхода оксидного катода

В большинстве случаев работа выхода ОК определяется из эмиссионных характеристик. При низких температурах эмиссионные характеристики обычно снимаются на постоянном токе, при высоких — с помощью импульсов большой скважности, чтобы избежать разогрева и анодного отравления оксидного покрытия.

При низких температурах переход от области задержки к насыщению происходит обычно резко и ток насыщения определяется довольно точно. В области рабочих температур ОК, как уже говорилось, определение плотности тока насыщения j_0 из эмиссионной характеристики не является простой задачей, имеющей однозначное общепризнанное решение. Чаще всего поступают, как в случае металлических катодов, т. е. строят участок насыщения в координатах Шоттки ($\ln j = f(\sqrt{V \bar{V}_a})$) и экстраполируют полученную прямую на нулевое напряжение с тем наклоном, который получается на экспериментальной характеристике. Затем работа выхода ϕ определяется по формуле

$$j_0 = AT^2 e^{-\phi/kT}, \quad (6.4.1)$$

в которой полагается $A = 120,4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$.

Такая методика дает значения ϕ , хорошо согласующиеся между собой для активных ОК [21а]. Получается,

что φ растет с температурой по линейному закону

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{d\varphi}{dT} T. \quad (6.4.2)$$

Величина φ_0 обычно лежит в пределах 0,9—1,2 эв, а $d\varphi/dT$ получается равным $(4-7) \cdot 10^{-4}$ эв/град. При рабочей температуре ОК $T = 1000^\circ \text{K}$ полная работа выхода φ равна приблизительно 1,6—1,7 эв, что соответствует току эмиссии порядка 1 а/см².

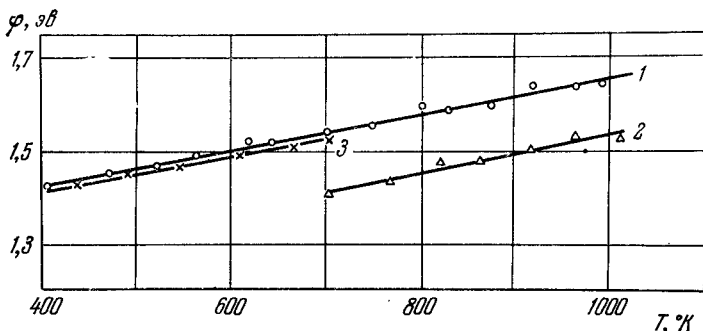


Рис. 6.16. Температурная зависимость работы выхода, определенной разными методами [9]:

1 — по току насыщения в сильном продольном магнитном поле; 2 — путем экстраполяции прямых Шоттки из области сильного поля ($\mathcal{E} > 10^4$ в/см) на нулевое напряжение; 3 — по точке пересечения кривой задержки и насыщения в слабых полях ($\mathcal{E} < 10$ в/см) при низких температурах.

Часто в литературе приводится так называемая ричардсоновская работа выхода φ_R . Для ее определения строится график зависимости $\ln(j_0/T^2)$ от $1/T$. Полученные точки обычно хорошо аппроксимируются прямой линией, наклон которой дает φ_R , а отрезок, отсекаемый по вертикальной оси, — эффективную ричардсоновскую константу A_R . Совершенно ясно, что определяемая таким образом ричардсоновская работа выхода тождественно равна φ_0 в (6.4.2), а $A_R \equiv A_0 e^{-\gamma/k}$, где $\gamma \equiv d\varphi/dT$. Обычно для ОК приводят $\varphi_R \approx 1,0$ эв и $A_R \approx \approx 0,1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \text{ град}^{-2}$.

На рис. 6.16 показана температурная зависимость полной работы выхода [9], построенная по эмиссионным характеристикам в сильном продольном магнитном поле

(кривая 1), что дало возможность исключить увеличение эффективной эмиттирующей поверхности в ускоряющем электрическом поле. Кривая 2 дает работу выхода, вычисленную по току насыщения, который получается на основе экстраполяции прямых Шоттки из области сильного поля ($\mathcal{E} > 10^4$ в/см) на нулевое напряжение. Вследствие экспоненциальной зависимости эмиссии от работы выхода, учет увеличения эмиттирующей поверхности меняет работу выхода приблизительно на 0,1 эв. На рис. 6.16 показана работа выхода, измеренная при низких температурах (кривая 3), когда пространственный заряд почти не сказывается, по точке пересечения кривой задержки и насыщения в слабых полях. Совпадение точек на кривых 2 и 1 указывает на однородность оксида по работе выхода.

Для определения работы выхода очень важно точно знать температуру наружной поверхности ОК. Обычно она принимается равной температуре металлической подложки, измеряемой термопарой или пирометром. Однако в ряде практически интересных случаев поверхность оксидного покрытия может быть немного холоднее зерна*). При большой частоте повторения импульсов наружная поверхность оксидного слоя может, наоборот, стать горячее зерна. Из-за концентрации тока на выступающих зернах, которые могут находиться в плохом тепловом и электрическом контакте с основной массой зерен, нагрев поверхности током может быть существенно неравномерным, особенно в случае больших ускоряющих полей. Однако в случае импульсов с большой скважностью ошибки в определении температуры вряд ли могут изменить значение работы выхода больше чем на 0,05 эв.

Работу выхода катода можно определять также калориметрически [48], по тепловому эффекту Q , связанному с эмиссией (испарением) электронов формулой

$$Q = j \left(\frac{\Phi}{q} + \frac{2kT}{q} \right). \quad (6.4.3)$$

*) В некоторых экспериментах [22, 23] температура зерна оказывается выше «электронной температуры», измеренной по токам задержки в сильном продольном магнитном поле, на 10—20°.

Калориметрический метод применим, если ток ограничен эмиссией катода, а не пространственным зарядом. В последнем случае в (6.4.3) вместо работы выхода катода ϕ входит величина потенциальной энергии электрона в минимуме потенциала (отсчитываемая от уровня Ферми), которая определяется током эмиссии.

Преимуществом калориметрического метода в применении к ОК является то, что измеряемая работа выхода не зависит от величины эффективной эмиттирующей поверхности*). Погрешность калориметрического метода связана со сравнительно большим омическим сопротивлением оксидного слоя, на котором при прохождении тока выделяется джоулево тепло. Наиболее надежные калориметрические измерения работы выхода ОК, выполненные Девиссоном и Джермером [24] еще в 20-е годы, дали $\phi = 1,61$ эв при $T = 1064^\circ \text{K}$.

Измеряя контактную разность потенциалов (КРП) оксидного катода относительно другого электрода с известной работой выхода, можно также определить работу выхода оксида. КРП чаще всего измеряется тремя методами: Кельвина, Андерсона и по кривым задержки.

В методе Кельвина исследуемые поверхности помещаются друг против друга, так что образуют плоский конденсатор. Одна из пластин этого конденсатора вибрирует с некоторой частотой. Так как напряжение на конденсаторе, равное КРП плюс внешнее напряжение, не меняется при изменении расстояния, изменяется плотность зарядов на поверхностях и в подводящих проводах возникает переменный ток, который подается на индикатор через усилитель. Индикатор стоит на нуле, когда напряжение внешнего источника компенсирует КРП и заряд на обкладках конденсатора равен нулю.

В методе задержек экспоненциальная часть кривой задержки экстраполируется до уровня тока насыщения. Соответствующее точке пересечения напряжение равно КРП. Этот метод целесообразнее применять для изме-

*) Впрочем, вероятность вылета наружу для электронов, эмиттированных в поры, может зависеть и от начальной скорости электронов. Это может немного изменить среднюю кинетическую энергию в потоке эмиттированных электронов, которая в (6.4.3) считается равной $2kT$.

рения работы выхода анода, так как работу выхода катода проще и точнее можно определить из тока насыщения.

В методе Андерсона также снимаются кривые задержки, но исследуемая поверхность является не эмиттером, а коллектором электронов. В работе [8] луч подвижного электронного прожектора с вольфрамовым катодом мог падать либо на вольфрамовую ленту, либо на исследуемый оксидный катод, и снимались кривые задержки для обоих анодов. Сдвиг кривых задержки должен быть равен контактной разности потенциалов ОК относительно вольфрамовой ленты при условии, что кривые задержки параллельны между собой и наклон их соответствует температуре вольфрамового катода.

На рис. 6.17 показаны кривые задержки [8]. Видно, что они параллельны для вольфрамовой ленты и активированного оксидного катода. Аномальный вид кривой 2 для неактивированного катода авторы объясняют влиянием омического сопротивления слоя оксида. На рис. 6.18 показаны значения работы выхода, полученные в [8] для BaO, двойного и тройного оксидов. Эти значения хорошо согласуются с измерениями по токам эмиссии при более высоких температурах. В результате авторы рекомендуют следующие значения работы выхода (в электрон-вольтах):

для BaO $\phi = (1,6 \pm 0,08) + (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} T$,

для (BaSr)O $\phi = (1,2 \pm 0,05) + (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} T$,

для (BaSrCa)O $\phi = (1,1 \pm 0,05) + (5 \pm 1) \cdot 10^{-4} T$.

Работу выхода оксидного покрытия можно определить не только из эмиссионных измерений. При высоких

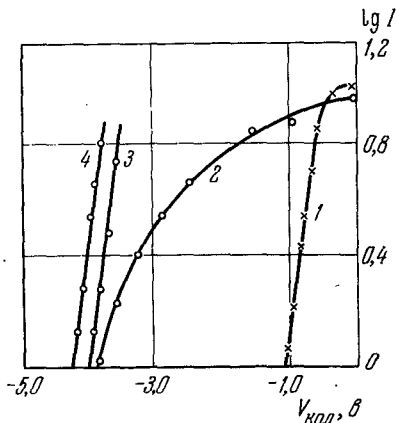


Рис. 6.17. Кривые задержки тока на исследуемый электрод [8].

1 — W-лента, 2 — неактивированный катод при комнатной температуре, 3 — активированный при 100°C , 4 — активированный при комнатной температуре.

температурах в пористых оксидных слоях электропроводность определяется в основном свободными электронами, эмиттированными зернами в поры (вакуум) [25]. Изменяя каким-либо методом концентрацию электронов проводимости n , например, из эффекта Холла или других

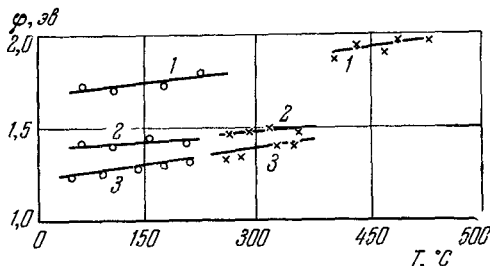


Рис. 6.18. Зависимость работы выхода от температуры для катодов разного состава [8]:

1 — BaO, 2 — (BaSr)O, 3 — (BaSrCa)O. Кружки — метод контактной разности потенциалов, крестики — по эмиссии.

кинетических эффектов, можно затем вычислить термодинамическую работу выхода зерен оксида, так как

$$n = N_c e^{-\varphi/kT}, \quad (6.4.4)$$

где $N_c = 4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2}$ — плотность состояний электронов в вакууме.

В работе [13] концентрация электронов определялась по электропроводности σ и подвижности u , которая вычислялась по изменению сопротивления слоя оксида между двумя металлическими кернами в поперечном магнитном поле H :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{9\pi}{16} \left(\frac{uH}{c} \right)^2 \quad \text{при} \quad \frac{uH}{c} \ll 1, \quad (6.4.5)$$

$$\sigma = qun \quad (6.4.6)$$

(c — скорость света).

Подробности этого метода излагаются в следующей главе, посвященной электрическим свойствам оксида. А пока следует отметить, что этот метод обладает высокой

точностью, так как ошибки в определении концентрации (например, вследствие шунтирования пор зернами оксида) очень слабо сказываются на величине работы выхода, вычисляемой по (6.4.4).

Недостатком метода является то, что он непосредственно не применим к слою оксида на катоде, где нет второго металлического электрода, находящегося в контакте с покрытием. В [26] для устранения этого недостатка в оксидное покрытие вводится зонд в виде тонкой проволоочки, прогреваемой током. Измеряя сопротивление растекания между зондом и керном без поля и в магнитном поле, параллельном зонду, можно определить с учетом более сложной геометрии задачи электропроводность слоя и подвижность электронов, а следовательно, и работу выхода кристалликов оксида (см. гл. VII, § 7).

Работа выхода оксидного покрытия может быть измерена по термоэлектродвижущей силе α , возникающей в слое оксида между двумя металлическими кернами, имеющими разную температуру. Когда электрические свойства определяются свободными электронами в порах, термо-э.д.с. α непосредственно связана с работой выхода (см. подробнее следующую главу):

$$\alpha = \frac{k}{q} \left(\frac{\Phi}{kT} + \frac{\bar{E}_{\text{пт}}}{kT} \right), \quad (6.4.7)$$

где $\bar{E}_{\text{пт}}$ — средняя кинетическая энергия электронов в потоке. Если объемный заряд в порах мал, то длина свободного пробега электронов не зависит от энергии и

$$\bar{E}_{\text{пт}} = 2kT. \quad (6.4.8)$$

Работа выхода, определенная из термо-э.д.с., обычно хорошо согласуется с данными по измерению сопротивления в магнитном поле [13] (рис. 6.19). Однако, так как Φ/kT в (6.4.7) входит линейно, а в (6.4.4) — в показатель экспоненты, такие неучтенные факторы, как пространственный заряд в порах, шунтирование пор стенками, будут сильнее сказываться на величине работы выхода, определенной из термо-э.д.с., чем на величине работы выхода, определенной по значениям σ и $\Delta R/R$.

Таким образом, разные методы дают очень хорошо согласующиеся между собой значения работы выхода двойного и тройного оксида: $1,6 \div 1,7$ эв при температуре 1000°K для хорошо проактивированных покрытий. Несколько меньшие значения ($1,45 \div 1,55$ эв), приводимые в литературе, получаются без учета увеличения эмиттирующей поверхности в тянущем поле. Большие значения

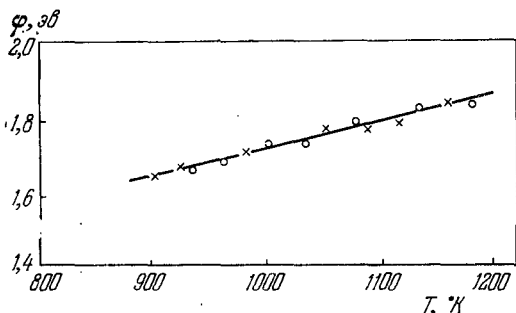


Рис. 6.19. Зависимость работы выхода от температуры для $(\text{BaSr})\text{O}$ [13]. Крестики — вычисления из значений термо-э.д.с., кружки — из σ и $\Delta R/R$.

ϕ , видимо, свидетельствуют о недостаточно тщательном обезгаживании оксида и тренировке, особенно в случае пассивных кернов*).

В практике массового производства электронных ламп широко пользуются разными упрощенными методами испытаний, позволяющими судить об эмиссионной активности катодов. Одним из таких методов является измерение анодного тока в недокале [26а, 26б] при определенном значении напряжения на подогревателе. Часто оказывается более удобным измерять анодный ток после выключения накала. Если закон охлаждения ка-

*) В последнее время начали применяться покрытия с очень малой пористостью и гладкой поверхностью ($p < 25\%$), получаемые сразу в виде окислов в плазменной струе [176]. Работа выхода этих покрытий получается такой же, как у пористых слоев. Но значения ϕ , измеренные при высоких температурах из кривых Шоттки и при низких температурах по переходу от задержки к насыщению, практически совпадают (в отличие от кривых 3 и 2 на рис. 6.16). Таким образом, для очень плотных слоев эффективная эмиттирующая поверхность приближается к идеальной плоскости.

тогда известен, то временную характеристику можно перестроить в температурную [166, 167].

Другим широко распространенным методом, применяющимся для триодов и многосеточных ламп, является измерение некокальной крутизны лампы $S = \partial I_a / \partial V_g$ при определенных напряжениях на электродах. Применение последнего метода часто обосновывают ссылкой на эмиссионную неоднородность оксида, так как считается, что вклад в крутизну дают только те участки поверхности, для которых ток ограничен пространственным зарядом. В действительности это рассуждение не является правильным для оксидного катода, так как ток эмиссии может существенно зависеть от напряжения на сетке при ускоряющем поле на оксиде вследствие большой развитости поверхности катода. Так, по порядку величины

$$\delta I \sim I_0 \frac{qL}{kT} \frac{\delta V}{d}, \quad (6.4.9)$$

где I_0 — ток эмиссии, δI — изменение тока при изменении анодного напряжения (или напряжения на управляющей сетке) на δV , d — расстояние от управляющего электрода до поверхности катода, L — длина свободного пробега электронов в оксиде. Отсюда крутизна при небольших значениях ускоряющего поля

$$S \sim I_0 \frac{q}{kT} \frac{L}{d}. \quad (6.4.10)$$

Обычно d порядка 100 мкм, L — порядка 5 мкм, поэтому рост эмитирующей поверхности может вносить заметный вклад в крутизну, начиная с I_0 порядка нескольких миллиампер. Однако независимо от истолкования этой величины некокальная крутизна дает правильное представление об изменении тока эмиссии катода для ламп одного типа.

Очень чувствительным качественным методом сравнения эмиссионной активности разных покрытий являются измерения дробового шума [27, 28]. Дробовой шум возникает вследствие флуктуаций тока эмиссии (см. подробнее § 7 гл. VI). Однако если анодный ток ограничен пространственным зарядом самих электронов, то колебания тока эмиссии вызывают синхронное изменение

минимума потенциала, так что во флуктуациях анодного тока флуктуации тока эмиссии будут сглажены.

На рис. 6.20 показано [28], как меняется напряжение дробовых шумов на нагрузочном сопротивлении экспериментального диода в зависимости от температуры катода

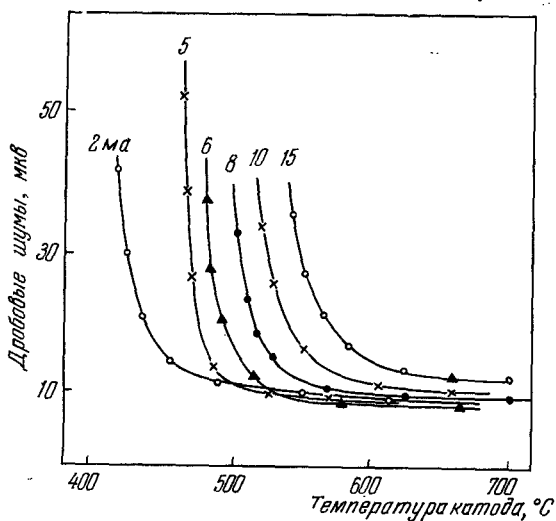


Рис. 6.20. Зависимость уровня дробовых шумов от температуры для разных анодных токов [28].

при разных значениях анодного тока. При высоких температурах, когда ток ограничен пространственным зарядом, при увеличении температуры и эмиссии катода, в соответствии с теорией [29, 30], дробовой шум почти не меняется. Шумы, однако, начинают быстро расти, когда эмиссия уменьшается и минимум потенциала рассасывается. На рис. 6.21 показано, как коррелируют шумовые характеристики при постоянном анодном токе ($i = 5 \text{ ма}$) с величиной импульсного тока эмиссии при температуре катода 1000°K при частоте повторения импульсов 2 гц и продолжительности 10 мксек . Видно, что сдвиг шумовой кривой является очень чувствительным сравнительным методом определения эмиссионной активности ОК. В работе [27] экспериментально показывает

ся, что крутизна роста шумовой характеристики является чувствительным индикатором эмиссионной однородности

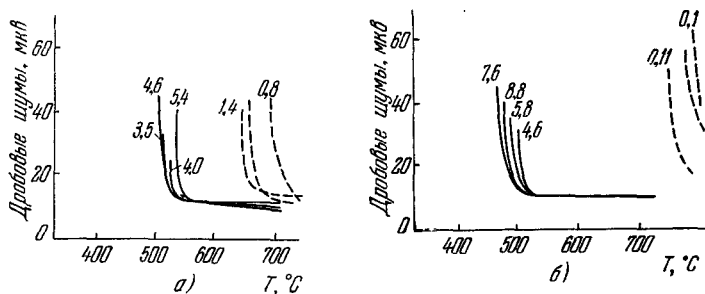


Рис. 6.21. Зависимость уровня дробовых шумов от температуры для катодов с подложкой из активного (сплошные линии) и чистого никеля (пунктирные линии). Около кривых приведены соответствующие значения плотности тока импульсной эмиссии при 1000°K [28]. а) 0 часов работы катода, б) 500 часов.

поверхности, однако какие-либо количественные выводы о «пятнистости» эмиттера на основании шумовых характеристик сделать трудно.

§ 5. Распределение электронов по скоростям

Распределение электронов по скоростям имеет важное значение при проектировании электронно-оптических систем, а также приборов СВЧ с модуляцией электронного пучка.

Уже отмечалось, что поверхность оксидного катода является пористой и зернистой. При снятии тока эмиссии наружные кристаллики, эмиттирующие электроны, могут оказаться неэквипотенциальными вследствие значительного сопротивления зерен и контактов между ними. Неэквипотенциальность должна привести к увеличению разброса электронов по энергиям и, следовательно, росту с анодным током эффективной температуры, характеризующей разброс энергий электронов. Такой рост может наблюдаться уже в «режиме $3/2$ », но особенно сильно будет проявляться при рассасывании пространственного заряда и при появлении у поверхности катода сильного тянущего поля. Кроме того, вследствие сложной

конфигурации поля на шероховатой поверхности оксида исчезновение потенциального барьера, создаваемого объемным зарядом, должно сопровождаться также увеличением разброса тангенциальных скоростей электронов.

Распределение тангенциальных составляющих скоростей в потоке электронов, эмиттированных оксидным катодом, изучалось в [31]. В аноде, находившемся на

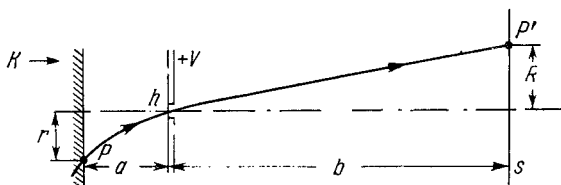


Рис. 6.22. Схема для наблюдения тангенциальных скоростей эмиттированных электронов [31].

расстоянии $a = 0,2$ см от оксида, было сделано отверстие диаметром 40 мкм (рис. 6.22). Затем электроны, пролетев расстояние $b \approx 7,5$ см, попадали на флюоресцирующий экран S , на котором вследствие большого коэффициента вторичной эмиссии устанавливался почти такой же потенциал, как на аноде. Если бы тангенциальные скорости электронов равнялись нулю, то на экране было бы видно светящееся пятно таких же размеров, как отверстие. В действительности же на экран могут попасть электроны, эмиттированные с расстояния r большего, чем h , если их тангенциальная скорость

$$v_t = \frac{v}{2} \frac{r}{a}, \quad (6.5.1)$$

где v — нормальная скорость электронов в плоскости анода,

$$\frac{mv^2}{2} = qV.$$

На экране размер r получается увеличенным в $b/2a$ раз,

$$R = \frac{b}{2a} r. \quad (6.5.2)$$

Из (6.5.1) и (6.5.2) получаем связь между тангенциальной составляющей кинетической энергии и размерами пятна

$$qV_t = \frac{R^2}{b^2} qV. \quad (6.5.3)$$

На рис. 6.23 показаны фотографии изображения на экране для разных катодов при анодном напряжении 1 кэ , что соответствует средней напряженности поля $\mathcal{E} = 5 \cdot 10^3 \text{ в/см}$ на поверхности катода. Рядом показана шкала, позволяющая с помощью (6.5.3) определить разброс тангенциальной энергии электронов ($mv_i^2/2$).

На рис. 6.23, *а* показан обычный катод, получаемый напылением карбонатов. На рис. 6.23, *б* показана фотография такого же катода после механического сглаживания напыленного слоя путем вращения его с некоторым нажимом на гладкой стеклянной поверхности. Видно, что в результате сглаживания тангенциальная энергия электронов, доходившая в случае (*а*) до 10 эв , уменьшилась до $0,5 \text{ эв}$. На рис. 6.23, *в* показано распределение яркости для катода с покрытием, полученным катафорезом. Тангенциальные скорости на рис. 6.23, *в* несколько больше, чем у сглаженного катода, но значительно меньше, чем у напыленного. На рис. 6.23, *д* показано катафорезное покрытие после искрения, в результате которого на поверхности оксида образовалась лунка (кратер). На рис. 6.23, *е* показана эмиссионная фотография импрегнированного катода с вольфрамовой губкой, имеющей очень гладкую поверхность; этот катод дает почти нормальное максвелловское распределение тангенциальной энергии qV_i .

На рис. 6.23, *в* показана картина на экране для матричного катода, получающегося при прессовании карбоната вместе с никелевым порошком под высоким давлением. Тангенциальные составляющие скорости у этого катода также сравнительно невелики.

На рис. 6.24 показаны эмиссионные фотографии, полученные в [31] для напыленного ОК при разных анодных напряжениях V . Тот факт, что положение пятен почти не меняется с ростом V , показывает согласно (6.5.3), что тангенциальная энергия qV_i растет пропорционально анодному напряжению. Следовательно, тангенциальные скорости связаны не с эмиссионной «пятнистостью» или аномальным распределением начальных скоростей электронов, а с шероховатостями поверхности. Относительное увеличение яркости более далеких пятен может указывать на относительно большую роль эмиссии с выступов

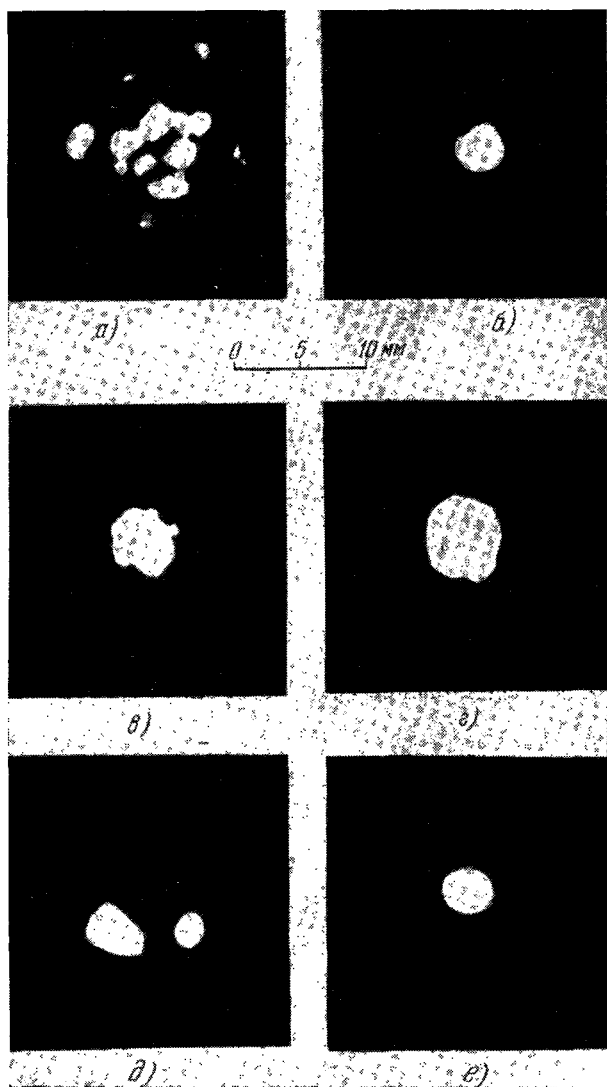


Рис. 6.23. Изображения различных катодов, полученные при помощи прибора, схематически изображенного на рис. 6.22:

- а) обычный катод, б) заглаженное покрытие, в) BaNi матричный катод, г) катодное покрытие, д) после искрения, е) импрегнированный [31].

в довольно сильном электрическом поле $\bar{E} = 8 \cdot 10^3$ в/см. При увеличении температуры катода, уменьшении

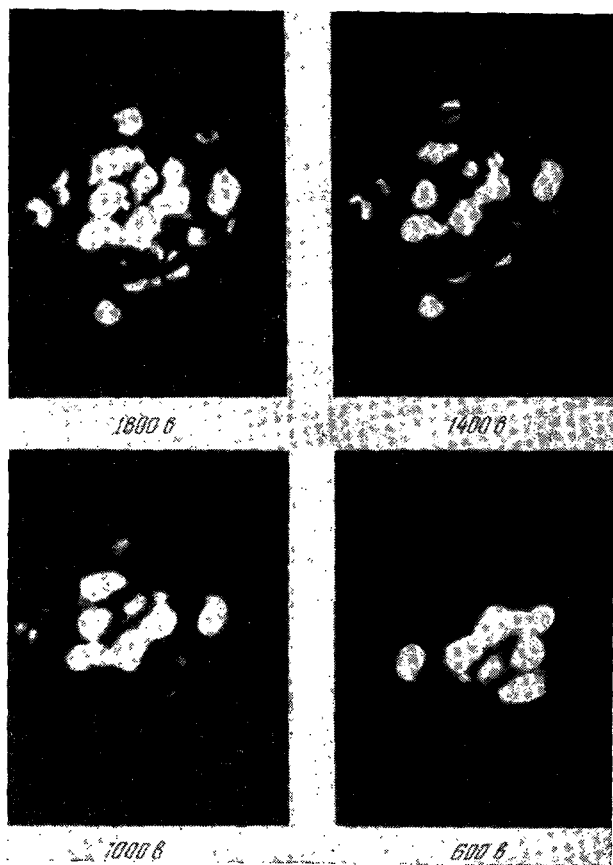


Рис. 6.24. Изображение стандартного оксидного катода при разных анодных напряжениях [31].

анодного напряжения и появлении минимума потенциала в вакууме вследствие пространственного заряда светящееся пятно уменьшалось до нормальных размеров,

приблизительно соответствующих максвелловскому распределению электронов.

Увеличение дисперсии тангенциальных скоростей может иметь место, когда вольтамперная характеристика еще незначительно отклоняется от «закона $3/2$ ». Это обстоятельство следует учитывать при проектировании электронно-оптических систем с высокой разрешающей силой.

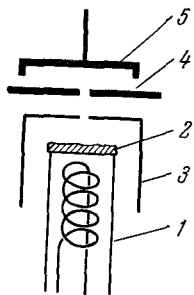


Рис. 6.25. Схема экспериментальной лампы для исследования распределения нормальных составляющих скоростей электронов [32]:

1 — сердечник катода, 2 — оксидное покрытие, 3 — анод, 4 — экран, 5 — коллектор.

ном режиме при частоте следования импульсов 10 гц ($\tau = 10 \text{ мксек}$).

На рис. 6.26 показана эмиссионная характеристика, снятая при температуре катода 910° К . На рис. 6.27 приводится зависимость коллекторного тока $I_{\text{к}}$ от напряжения на коллекторе в трех точках, соответствующих рис. 6.26: 1 — в области пространственного заряда; 2 — на участке, где начинается отступление от «закона $3/2$ », и 3 — в области начала насыщения. Эффективная электронная температура, определенная из рис. 6.27, при самом малом токе $T_1 = 930^\circ \text{ К}$, т. е. оказалась близкой к температуре сердечника, как и следовало ожидать. В точке 2 температура T_2 возросла уже до 3200° К , а в точке 3, где

Распределение нормальных скоростей электронов, выходящих из оксидного катода, исследовалось при помощи прибора (рис. 6.25), в котором пучок электронов, пройдя через маленькое отверстие в аноде ($\phi = 30 \text{ мкм}$), попадал на коллектор [32, 168]. Между анодом и коллектором находился металлический экран с небольшим отверстием против анодного отверстия. Распределение электронов по нормальным скоростям можно было измерять, строя либо зависимость коллекторного тока от напряжения на коллекторе при постоянном положительном напряжении на экране, либо от напряжения на экране при постоянном положительном напряжении на коллекторе [169]. Во избежание разогрева оксида и анодного отравления измерения производились в импульс-

явно имеется ускоряющее поле на катоде, эквивалентная электронная температура, если ее ввести, увеличивается до $11\,000^\circ\text{K}$. Однако при большом разбросе электронов по скоростям, видимо, правильнее вводить не эффективную температуру, а вычислять непосредственно функцию распределения электронов. Такая функция распределения для точек 2 и 3 на вольтамперной характеристике рис. 6.26 показана на рис. 6.28. Видно, что функция распределения при ускоряющем напряжении на поверхности оксида становится не максвелловской и может иметь довольно широкое плато. Сдвиг перехода к точке насыщения коллекторного тока при увеличении анодного тока на рис. 6.27 естественно связать с изменением падения напряжения на слое оксида.

Чтобы определить, связан ли наблюдаемый разброс электронов по энергиям со сложной конфигурацией поля у поверхности или с неэквипотенциальностью катода, измерялась функция распределения электронов при одинаковой напряженности поля у поверхности, но при разных токах и разных температурах. Оказалось, что при малых токах дисперсия значительно меньше, чем при больших. Это показывает, что разброс электронов объясняется в основном неэквипотенциальностью эмиттирующих зерен.

При больших плотностях тока в ряде случаев наблюдается очень большой разброс скоростей электронов, эмиттированных оксидным катодом. Иногда на фоне сплошного спектра видна группа электронов с энергиями, близкими к полному напряжению между анодом и катодом. По-

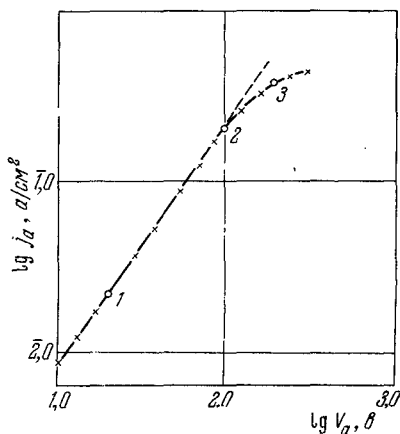


Рис. 6.26. Вольтамперная характеристика катода при $T = 910^\circ\text{K}$ [168].

видимому, появление таких электронов объясняется возникновением трещин в оксидном покрытии,— подробнее об этом говорится в § 6 гл. VII, где рассматривается

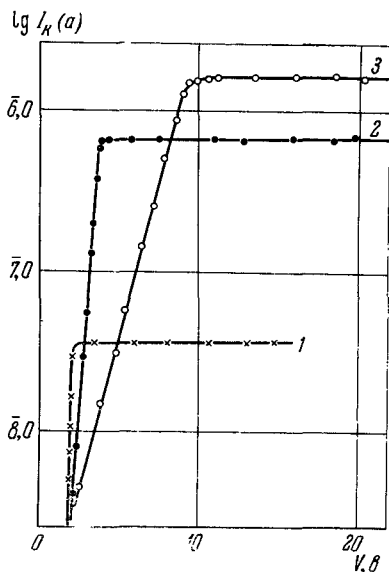


Рис. 6.27. Зависимость тока на коллекторе от напряжения на коллекторе в трех точках вольтамперной характеристики рис. 6.26 [168].

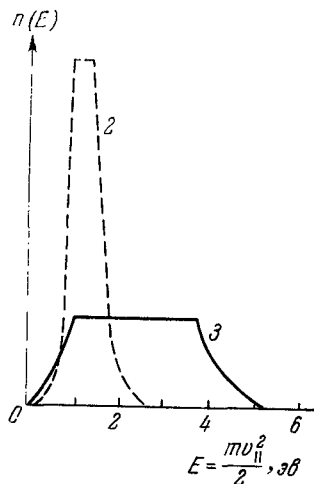


Рис. 6.28. Функция распределения для продольных скоростей электронов для кривых 2 и 3 рис. 6.27 [168].

вопрос о падении напряжения на оксидном покрытии катодов в разных условиях работы лампы.

§ 6. Шумы в лампах с оксидным катодом

Шумы в электронных лампах [29, 30] удобно подразделить на несколько категорий: 1) дробовой шум, связанный с флуктуациями эмиссии электронов; 2) фликкер — избыточный шум на низких частотах; 3) высокочастотные шумы в лампах СВЧ, использующих модуляцию электронных потоков по скорости.

Шумовой сигнал обычно разлагают в ряд Фурье и рассматривают спектр шумов.

Дробовой шум является свойством всех термоэлектронных эмиттеров. В режиме насыщения средняя квадратичная флуктуация тока эмиссии I_e в полосе частот Δf равна

$$\bar{i}^2 = 2 q I_e \Delta f. \quad (6.6.1)$$

Таким образом, для дробового шума характерен белый спектр, при котором спектр флуктуаций тока не зависит от частоты f . Когда ток ограничен пространственным зарядом, эквивалентный шумовой ток $I_{\text{эКВ}}$ в (6.6.1) оказывается меньше анодного тока I_a . Отношение $I_{\text{эКВ}}/I_a$ называется коэффициентом депрессии Γ^2 . Подавление шумов в режиме пространственного заряда получается потому, что увеличение вследствие флуктуации тока эмиссии быстрых электронов, проходящих над потенциальным барьером, увеличивает общий пространственный заряд в лампе и значение минимума потенциала V_{min} . Вследствие этого из анодного тока исключается какая-то группа медленных электронов. При больших анодных напряжениях, когда $V_a/V_{\text{min}} \gg 1$, коэффициент депрессии оказывается зависящим только от анодного напряжения и температуры катода

$$\Gamma^2 = \frac{9}{4} (4 - \pi) \frac{kT_K}{qV_a}. \quad (6.6.2)$$

Так как в «режиме 3/2» напряжение V_a зависит от тока I_a , а не от тока эмиссии, Γ^2 слабо зависит от температуры катода, хотя I_e при этом может меняться во много раз. На очень высоких частотах f , когда время пролета электронов сравнимо с $1/f$, изменение V_{min} оказывается сдвинутым по фазе относительно флуктуации эмиссии δI_e быстрых электронов. В этих условиях действие механизма обратной связи между δI_e и δV_{min} оказывается более сложным и даже может привести к усилению шума ($\Gamma^2 > 1$) в некоторой части спектра.

В лампах СВЧ с модуляцией электронных потоков, например в лампе бегущей волны (ЛБВ), шумы определяются в основном разбросом продольных скоростей электронов относительно среднего значения. В случае оксидного катода имеется целый ряд причин, вызывающих

дополнительный разброс скоростей электронов относительно максвелловского распределения (см. § 5).

Одной из таких причин может быть неэквипотенциальность эмиттирующих зерен оксида. Для прохождения тока через оксидное покрытие необходимо, чтобы потенциал зерен непрерывно увеличивался при движении к наружной поверхности оксида. Поэтому выступающие наружу зерна будут иметь всегда более высокий потенциал, чем расположенные глубже зерна, также дающие вклад в ток эмиссии. В режиме пространственного заряда, если область с минимумом потенциала находится на большом расстоянии от поверхности катода, электроны с разных зерен, подлетая к этой области, успевают перемешиваться. В этом случае пространственные флуктуации потенциала наружной поверхности катода не вызовут флуктуаций минимума потенциала и распределение электронов, прилетающих на анод, будет максвелловским с температурой катода. При увеличении анодного тока и приближении области минимума потенциала к катоду неоднородности поверхностного потенциала начнут приводить ко все большему пространственным неоднородностям значения минимума потенциала. Это должно приводить и к увеличению разброса скоростей электронов в пучке. Как будет показано в следующей главе, с ростом тока все большую роль в общем сопротивлении и распределении потенциалов в покрытии играют контактные сопротивления между зернами по сравнению с электропроводностью по порам. Отсюда понятно, почему у катодов для ЛБВ стремятся увеличить плотность покрытия, уменьшить размеры зерен и максимально сгладить поверхность. Таким образом, достигается лучшая эквипотенциальность эмиттирующих зерен и уменьшаются пространственные флуктуации минимума потенциала в лампе.

Другой причиной, увеличивающей дисперсию продольных скоростей электронов в пучке даже в случае эквипотенциального катода, является неоднородность электрического поля у поверхности катода. Касательные составляющие поля \mathcal{E}_\perp приводят к увеличению тангенциальной составляющей скорости электронов, поэтому электроны, прошедшие одинаковую разность потенциалов, могут иметь различную продольную скорость (см.

§ 5). Стремление получить большую плотность тока в пучке иногда приводит к тому, что ОК работает в режиме ускоряющего поля у поверхности, хотя эмиссионная характеристика остается еще близкой к «закону $3/2$ ». Переход в режим ускоряющего поля и будет приводить к увеличению разброса скоростей, особенно заметно для более рыхлых покрытий [32, 168].

Таким образом, шумы в ЛБВ являются очень чувствительным детектором всевозможных неоднородностей ОК.

Фликкер-шумом называются избыточные (по отношению к дробовому) флуктуации анодного тока, имеющие характерную частотную зависимость: шум быстро растет при уменьшении частоты. Фликкер-шумы ограничивают чувствительность усилителей звуковых частот, а также усилителей постоянного тока. Фликкер-шумы характерны не только для ламп с оксидным катодом, но также для полупроводниковых приборов, угольных микрофонов, фотоэлементов и т. п. Хотя имеются и общие причины возникновения избыточного шума, выяснение механизма фликкер-шумов требует обычно детального и конкретного анализа. В случае оксидного катода, по-видимому, до сих пор выявлены не все основные причины возникновения фликкер-шумов. Шумовые свойства диода можно характеризовать эквивалентным генератором тока

$$\bar{i}^2 = 2qI_a \Delta f \quad (6.6.3)$$

с параллельно включенной проводимостью S , равной крутизне диода, либо генератором напряжения $\bar{e}^2 = \bar{i}^2/S^2$ с последовательно включенным сопротивлением $R_i = 1/S$. Вместо \bar{e}^2 можно ввести эквивалентное шумовое сопротивление по формуле Найквиста

$$\bar{e}^2 = 4kTR_{ш} \Delta f, \quad (6.6.4)$$

в которой T считается равным температуре внешней цепи. Отсюда

$$R_{ш} = \frac{qI_a}{2kTS^2}. \quad (6.6.5)$$

В настоящее время установлено, что увеличение фликкер-шумов может быть связано с возникновением плохо проводящей прослойки между оксидом и керном, содержащим в качестве активирующей присадки большое количество кремния [33, 34]. На рис. 6.29 показана зависимость эквивалентного шумового сопротивления при частоте $f = 100$ гц в зависимости от тока в пентоде 6IУ7 для только что изготовленной лампы и для лампы, проработавшей длительное время, в результате чего между оксидом и керном образовалась прослойка с сопротивлением 275 ом. У лампы с прослойкой $R_{ш}$ в области больших токов меняется приблизительно пропорционально квадрату анодного тока. Это подтверждает гипотезу [33, 34], что фликкер-шумы в лампах с прослойками связаны с флуктуациями сопротивления прослойки, при наличии которых меняется напряжение между управляющей сеткой и катодом. Избыточный шум в лампах с большим сопротивлением прослойки уменьшается при активировке лампы током или при увеличении температуры катода вследствие уменьшения сопротивления прослойки.

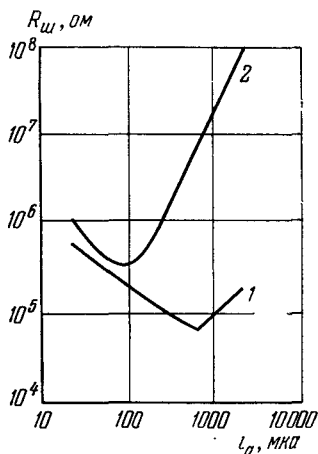


Рис. 6.29. Зависимость шумового сопротивления пентода от анодного тока [33]. 1 — только что изготовленная лампа, 2 — после образования прослойки сопротивлением 275 ом.

или при увеличении температуры катода вследствие уменьшения сопротивления прослойки.

Однако наличие прослойки является далеко не единственной причиной фликкер-шума, который наблюдается и в лампах без прослоек и в режиме насыщения, когда ток эмиссии не должен зависеть от сопротивления катода.

Шоттки выдвинул гипотезу, согласно которой фликкер-шум связан с адсорбцией посторонних атомов на поверхности катода, приводящей к локальному изменению работы выхода. Пока адсорбированный атом находится на поверхности, через прибор идет импульс тока,

эквивалентного шумового сопротивления при частоте $f = 100$ гц в зависимости от тока в пентоде 6IУ7 для только что изготовленной лампы и для лампы, проработавшей длительное время, в результате чего между оксидом и керном образовалась прослойка с сопротивлением 275 ом. У лампы с прослойкой $R_{ш}$ в области больших токов меняется приблизительно пропорционально квадрату анодного тока. Это подтверждает гипотезу [33, 34], что фликкер-шумы в лампах с прослойками связаны с флуктуациями сопротивления прослойки, при наличии которых меняется напряжение между управляющей сеткой и катодом. Избыточный шум в лампах с большим сопротивлением прослойки уменьшается при активировке лампы током

положительный или отрицательный в зависимости от того, уменьшает или увеличивает адсорбированный атом работу выхода. Так как абсолютные параметры, характеризующие адсорбцию постороннего атома и его влияние на работу выхода, обычно известны плохо, то прежде всего следует сравнить частотные зависимости шумов, теоретическую и экспериментальную.

Частотная зависимость шума, создаваемого любой флуктуацией, определяется законом, по которому происходит спад флуктуаций во времени. По известной теореме Винера — Хинчина спектральная интенсивность квадрата некоторой флуктуирующей величины $x(t)$ в полосе частот Δf равна

$$w(f) = 4\Delta f \int_0^{\infty} \overline{x(t_0)x(t_0+t)} \cos \omega t dt, \quad (6.6.6)$$

где черта сверху обозначает среднее значение по многим наблюдениям, вследствие чего (6.6.6) не зависит от t_0 .

Если флуктуация спадает со временем τ по экспоненциальному закону, то

$$\overline{x(t_0)x(t_0+t)} = \overline{x^2} e^{-t/\tau} \quad (6.6.7)$$

и

$$w(f) = 4 \Delta f \overline{x^2} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (6.6.8)$$

Таким образом, если предположить, что все адсорбированные атомы имеют одно среднее время жизни τ , то мы приходим в противоречие с экспериментом, так как наблюдаемая частотная зависимость обычно близка к закону $1/f$, а не $1/f^2$, согласно (6.6.8). Поэтому предполагают, что имеется не одно время жизни атома на поверхности, а целый набор времен с определенной функцией распределения.

В режиме, когда ток ограничен пространственным зарядом, флуктуации работы выхода катода должны сказываться слабее. Из теории Лэнгмюра для распределения потенциала в плоском диоде можно получить, что отношение изменения анодного тока I_a к току эмиссии I_e равно

$$\frac{\partial I_a}{\partial I_e} = \frac{kT_k}{qI_e} S. \quad (6.6.9)$$

Когда имеется довольно большой минимум потенциала у катода, средняя квадратичная флуктуация анодного тока

$$\overline{i_a^2} = \left(\frac{kT}{qI_e} \right)^2 S^2 \overline{i_e^2}. \quad (6.6.10)$$

В случае полупроводниковых эмиттеров флуктуация работы выхода может быть связана не только с адсорбированными атомами, но и с изменением концентрации доноров в приповерхностном слое толщиной порядка дебаевской длины.

В [30] обсуждается вопрос, можно ли хотя бы по порядку величины объяснить избыточный низкочастотный шум флуктуациями концентрации доноров в приповерхностном слое оксида. (Увеличение концентрации доноров должно приводить к уменьшению работы выхода.) Для оценок можно не учитывать точную функциональную зависимость между положением донора и его влиянием на работу выхода и считать, что флуктуации доноров в пределах дебаевского слоя у поверхности влияют на ϕ , а за его пределами не влияют. Обозначим через N полное количество электронов в приповерхностном слое катода

$$N = nL_{\text{д}}F, \quad (6.6.11)$$

где F — площадь катода, n — концентрация электронов. Изменение N связано с изменением работы выхода

$$\delta N = N \frac{\delta \phi}{kT}.$$

Средняя квадратичная флуктуация работы выхода

$$\overline{\delta \phi^2} = (kT)^2 \frac{\overline{\delta N^2}}{N^2}. \quad (6.6.12)$$

Рассмотрим два предельных случая: 1) когда все доноры ионизованы при высокой температуре и 2) когда ионизована небольшая часть доноров в слое объемом $V = FL_{\text{д}}$.

В первом случае

$$N = N$$

По известной теореме статистической физики средняя квадратичная флуктуация в объеме V , занимающем небольшую часть всего объема вещества, равна

$$\overline{\delta N^2} = N_{\text{д}} = n_{\text{д}} F L_{\text{д}},$$

откуда

$$\overline{\delta \varphi^2} = (kT)^2 \frac{1}{n_{\text{д}} F L_{\text{д}}}. \quad (6.6.13)$$

Во втором

$$N = (N_{\text{с}} N_{\text{д}} V)^{1/2} e^{-E_{\text{д}}/2kT},$$

$$\frac{\delta N}{N} = \frac{1}{2} \frac{\delta N_{\text{д}}}{N_{\text{д}}}$$

и окончательно

$$\overline{\delta \varphi^2} = \frac{1}{4} (kT)^2 \frac{1}{n_{\text{д}} F L_{\text{д}}}. \quad (6.6.14)$$

Таким образом, с точностью до несущественного множителя $1/4$ оба случая привели к одинаковому выражению для флуктуации работы выхода, в которую входит полная концентрация доноров $n_{\text{д}}$.

Оценим численно величину $\overline{\delta \varphi^2}$. При высоких температурах концентрация свободных электронов по порядку величины оценивается как $10^{15} - 10^{16}$ $1/\text{см}^3$. При этом получается $L_{\text{д}}$ порядка 10^{-5} см . Концентрация доноров $n_{\text{д}}$ оценивается разными исследователями по-разному. Если считать, что все донорные центры ионизованы, то $n_{\text{д}} \approx 10^{15} - 10^{16}$ $1/\text{см}^3$. Если же считать доноры глубокими и слабо ионизованными, то получается $n_{\text{д}} \approx 10^{18}$ $1/\text{см}^3$ и даже выше. Предположение, что доноры ионизованы полностью, дает для $\overline{\delta \varphi^2}$ при площади $F = 1$ см^2 величину порядка 10^{-12} эВ^2 , а предположение о глубоких донорах дает $\overline{\delta \varphi^2} \sim 10^{-15}$ эВ^2 . Следует отметить, что первое значение хорошо согласуется с экспериментом, если приписать фликкер-шум флуктуации работы выхода.

Гипотеза о фликкер-шуме как флуктуациях эмиссии электронов вследствие изменения концентрации доноров у поверхности полупроводника подробно вместе с частотными характеристиками шума анализируется в [35].

Принимается, что флуктуации доноров рассасываются под действием диффузии. На ионизованные примеси действует также электрическое поле у поверхности зерен,

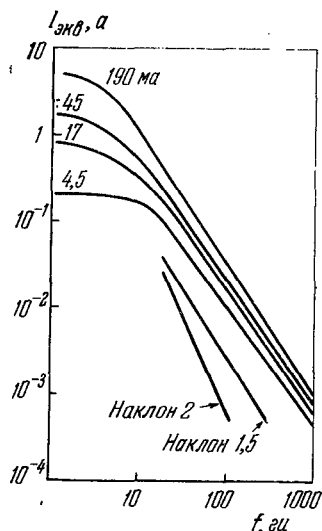


Рис. 6.30. Спектр избыточных шумов при разных анодных токах [35].

возникающее при прохождении через оксид тока. Окончательные формулы в [35] получаются довольно громоздкими. Согласно теории [35] избыточный шум должен стремиться к насыщению на очень низких частотах, а при высоких — меняться пропорционально $f^{-1,5}$. Точка перехода от одной частотной зависимости к другой с ростом тока (а следовательно, и поля) должна смещаться в сторону более низких частот. В ряде случаев подобные зависимости наблюдаются экспериментально (рис. 6.30). В настоящее время, однако, такие параметры формул, как коэффициент диффузии, концентрация и энергия ионизации доноров, напряженность электрического поля и др., изучены очень плохо. Поэтому

на основании одних измерений фликкер-шумов трудно судить о полноте теории [35].

Экспериментальные данные [33, 35, 36] показывают, что фликкер-шум значительно увеличивается при бомбардировке анода, сопровождающейся разложением пленок на его поверхности. Это можно рассматривать как некоторое подтверждение влияния адсорбированных атомов по Шоттки, хотя в действительности довольно трудно отличить чисто поверхностный эффект от влияния внедрения посторонних атомов на небольшую глубину. Влияние эффекта анодного отравления на фликкер-шум выражено сильнее у менее активных катодов. Фликкер-шум может быть и не связан непосредственно с катодом. Экспериментально доказано, что избыточный шум создается положительными ионами, если в лампе есть область с мини-

мумом потенциала. Положительные ионы, захваченные в такую ловушку, влияют на прохождение анодного тока и являются источником дополнительного шума [37, 38].

В работе [39] изучался избыточный шум в оксидном покрытии при прохождении тока. Образцы представляли собой слой оксида, зажатые между двумя нагреваемыми кернами. На высокой частоте (8 МГц) наблюдался избыточный шум в области температур, где происходит переход от преобладания электропроводности по зернам к электропроводности по порам. Это — дробовой шум в порах, когда через поры идет ток, близкий к насыщению эмиссии. При малых токах по сравнению с током насыщения пора ведет себя как обычное активное сопротивление, при больших — основной ток идет по зернам и дробовой шум в порах опять становится незаметным. С ростом плотности тока максимумы избыточного шума смещаются в сторону больших температур (и меньших сопротивлений слоя), как и следовало ожидать (рис. 6.31).

На том же рис. 6.31 показан низкочастотный избыточный шум (в виде эквивалентного шумового тока насыщенного диода) на частоте 30 Гц. Низкочастотный шум максимален в области перехода к электропроводности по порам и при насыщении тока в порах.

При более высоких температурах (меньшие R) увеличивается концентрация электронов в порах и соответственно уменьшается относительная флуктуация сопротивления $\frac{\Delta R^2}{R} = \frac{\Delta N^2}{N^2} = \frac{1}{N}$.

Частотная зависимость избыточного шума хорошо аппрок-

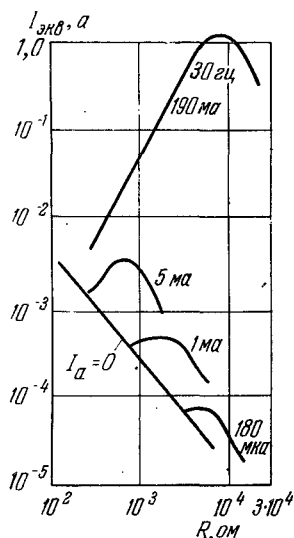


Рис. 6.31. Шумовой ток при 30 Гц (верхняя кривая) и 8 МГц (нижние кривые) в зависимости от сопротивления слоя и постоянной составляющей тока [39].

симируется степенным законом $f^{-\alpha}$, причем α несколько меньше 1 в области преобладания электропроводности по порам и α несколько больше 1, когда доминирует электропроводность по зернам оксида.

§ 7. Однородность эмиссии с поверхности оксидного катода

Для исследования однородности эмиссии с некоторой поверхности обычно применяются эмиссионные микроскопы. В эмиссионных микроскопах с помощью электронно-оптической системы на светящемся экране получается увеличенное изображение исследуемого участка поверхности эмиттера. Эмиссионные микроскопы с большим успехом применялись для исследования гладких поверхностей металлов. В случае оксидов получение резкого изображения затруднено тем, что поверхность оксида очень далека от идеально гладкой плоскости и состоит из отдельных кристаллов и пор. Для получения большой разрешающей силы приходится увеличивать напряженность поля на поверхности катода, а концентрация поля на выступах может в свою очередь приводить к неравномерности эмиссии. Кроме того, шероховатость поверхности приводит к увеличению разброса тангенциальных скоростей электронов при усилении электрического поля [31], поэтому усиление \mathcal{E} не всегда помогает увеличить фактическую разрешающую силу эмиссионного микроскопа, но уменьшает глубину резкого изображения. Следует считаться с возможным увеличением температуры при снятии тока эмиссии, которое может быть неодинаковым по поверхности, а также с возможной неэквипотенциальностью эмиттирующих зерен. Эти предварительные замечания следует иметь в виду при обсуждении данных, полученных с помощью эмиссионного микроскопа.

Для исследования неоднородности эмиссии в масштабах больших размеров зерен в аноде делают маленькое отверстие, за которым находится коллектор. При этом нет необходимости прикладывать сильное электрическое поле к поверхности катода, как в эмиссионном микроскопе. Для увеличения разрешающей силы прибора применяется продольное магнитное поле; в пределе размеры исследуе-

мой области могут быть сделаны равными размерам отверстия в аноде. С помощью такого прибора можно производить и анализ по энергиям эмиттированных электронов.

Начнем с рассмотрения работ с эмиссионным микроскопом.

В опытах Сандора [40] оксид наносился на торцовый катод диаметром 3,2 мм. Изображение с экрана диаметром

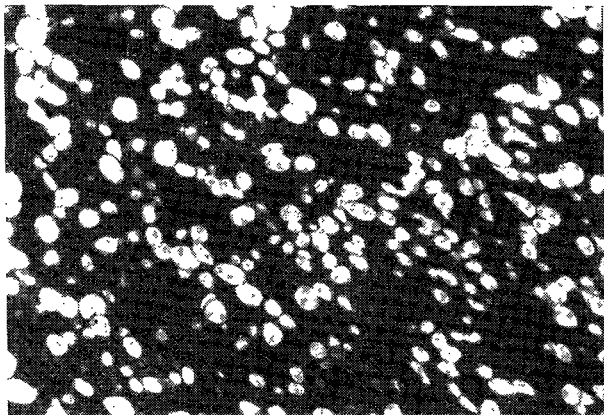


Рис. 6.32. Эмиссионная микрофотография оксидного катода ($300\times$) при 635°C сразу после термической обработки ($j = 15 \text{ мкА/см}^2$). Размеры эмиттирующих частиц от 1,5 до 5 мкм [40].

530 мм переносилось на фоточувствительную эмульсию, изображения могли меняться при печатании без изменения размеров. Использовалось увеличение до $300\times$. Оксид получался из тройного карбоната (57,2% BaCO_3 , 38,8% SrCO_3 и 4% CaCO_3 — по весу), осажденного содой. Карбонаты наносились напылением на ультрачистый никель. Затем поверхность выравнивалась специальным стерженьком. Плотность покрытия карбонатами была высокой, а толщина слоя 65 мкм. После разложения карбонатов приблизительно при 830°C температура медленно поднималась в течение 2,5 часа до 1080°C без отбора тока. Затем лампа отпаивалась и распылялся бариевый геттер.

Изображение поверхности получалось в довольно сильном электрическом поле: среднее значение поля на поверхности равнялось $6 \cdot 10^3$ в/см. Фиксировались изменения картины при увеличении температуры и степени активации оксида.

В начале, при температуре 635°C , плотность тока была небольшой, около 15 мка/см^2 . Соответствующая эмиссионная картина показана на рис. 6.32. Видно, что электроны

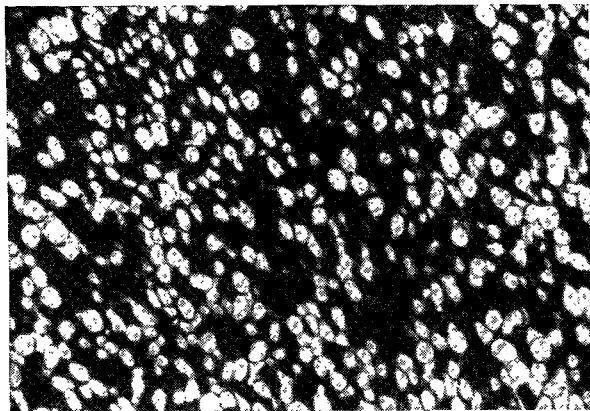


Рис. 6.33. Эмиссионное изображение оксидного катода при повышении T до 705°C и активировании током. Из сопоставления с рис. 6.32 видно постоянство эмиссионной картины, а также участие новых частиц из более глубоких слоев покрытия [40].

эмиттируются отдельными центрами. Судя по форме и размерам ($1,5\text{—}5 \text{ мкм}$), естественно приписать светлые эмиттирующие пятна отдельным зернам оксида, хотя обычно средние размеры зерен получаются несколько меньшими. Автор связывает образование больших зерен (или конгломератов) с тем, что в процессе обработки оксид нагревался до высокой температуры (1080°C).

Затем температура медленно поднималась. Одновременно происходила активация оксида током. На рис. 6.33 показана картина эмиссии на экране при $T = 705^\circ \text{C}$ и плотности тока 5 ма/см^2 . Видно, что наряду с прежними

центрами эмиссии, которые наблюдались и при более низких температурах, появились новые. Ими являются зерна, расположенные на большей глубине и, следовательно, в более слабом электрическом поле. По оценкам автора эффективная толщина эмиттирующего слоя на рис. 6.33 составляет около 9 *мкм*. При дальнейшем повышении температуры новые центры эмиссии не выявляются.

Эксперименты Сандора, таким образом, показывают, что ток в основном идет с выступающих зерен оксида (по крайней мере в сильном ускоряющем поле), в то время как плотность эмиссии из пор получается значительно меньшей. В процессе активации катода на пассивном керне сначала активируются крайние внешние зерна оксида, а затем более внутренние слои *).

Несколько другие результаты были получены в работе Шишкина и др. [41]. При рассмотрении поверхности оксида с увеличением $200\times$ авторы наблюдали светящиеся полосы и точки. Чтобы установить, являются ли светящиеся места порами или выступающими зернами (конгломератами), авторы получили вторично-эмиссионное изображение того же участка катода. Оказалось, что при переходе к вторично-эмиссионному изображению происходит обращение контраста, т. е. те места, которые при термоэлектронной эмиссии получались на экране светлыми, при вторично-эмиссионном изображении получаются темными. Отсюда следует, что если связывать неоднородность эмиссии с геометрическими свойствами поверхности, то места более интенсивной термоэлектронной эмиссии следует считать порами или скоплением пор. Визуальное наблюдение поверхности оксида в металломикроскопе позволило установить, что некоторым светящимся полоскам на экране соответствуют трещины в оксиде.

Возможно, что разные результаты, полученные в работе Сандора и Шишкина и др., объясняются разными свойствами объекта исследований. В работе Сандора изучался

*) Ричардсоновская работа выхода (Φ_p), вычисленная для оксидного катода по данным Сандора ($i_e = 15$ *ма* при 635°C и $i_e = 72$ *ма* при 735°C), получается равной около 6,5 *эв*, тогда как хорошо проактивированные и стабилизированные катоды имеют Φ_p около 1 *эв* [18]. Различие показывает на весьма существенную активировку катода в процессе измерений.

оксид на пассивном керне в процессе активации, тогда как в работе Шипкина эмиссия была нормальной, а керн, видимо, активным. В первом случае зерна в глубоких порах могли еще не успеть проактивироваться.

Таким образом, работы с эмиссионным микроскопом до сих пор не дали ясного ответа на вопрос, в каких условиях плотность тока с выступающих зерен больше, чем



Рис. 6.34. Эмиссионное изображение оксидного катода при $T = 680^\circ \text{C}$ ($200\times$):

а) до активирования, б) после активирования в самом эмиссионном микроскопе [42].

плотность тока из пор, и когда картина распределения эмиссии меняется. Из общей физической картины следует, что при сравнительно небольших значениях напряженности поля на поверхности оксида должен преобладать «эффект полого катода» на порах. При увеличении напряженности поля эмиссия с выступающих зерен должна расти быстрее, чем из пор, так как в формуле Шоттки напряженность поля стоит в экспоненте. Помимо того, что напряженность поля на поверхности оксида в обоих экспериментах могла быть разной, следует учитывать также, что при значительных плотностях тока эмиттирующие зерна могли иметь разную температуру.

При рассматривании [42] в эмиссионной микроскоп катодов, отработавших большое время (10 тыс. час) было обнаружено растрескивание оксидного покрытия. Так как

для установки в микроскоп катоды подвергались кратковременному воздействию атмосферного воздуха, оксидное покрытие приходилось дополнительно обезгаживать и активировать уже в самом прожекторе. На рис. 6.34 показаны полученные в микроскопе изображения покрытия до и после активировки. Трещины шириной 10—20 *мкм* хорошо видны в обоих случаях, но они активируются медленнее, чем наружные зерна покрытия. После окончательного активирования плотность тока из трещин больше, чем с остальной поверхности оксида. Было установлено, что эмиссия покрытий с трещинами сильнее изменялась со временем на сроке службы, трещины способствовали и отслаиванию оксида от керна. Авторы считают, что трещины появляются на начальных стадиях обработки катода в случае быстрых нагревов, а также при слишком жестком креплении катода *).

На катодах, эмиссия которых резко уменьшилась в течение срока службы и не восстанавливалась при активировании, были видны большие пятна диаметром 50—100 *мкм* с очень малой эмиссией.

Перейдем теперь от электронно-микроскопических исследований ко второй категории работ, в которых изучалась однородность поверхности оксидного катода в более крупных масштабах, на больших площадях.

В работе Станье и Ми [43] измерялся ток на коллектор через отверстие в аноде диаметром 50 *мкм*. Фокусировка электронов осуществлялась продольным магнитным полем 5000 э. Поворачивая прибор относительно магнитного поля, можно было снимать эмиссию с разных участков поверхности катода. Исследовался бариевый оксид, карбонат наносился пульверизацией на платиновый kern. При измерении на анод подавалось напряжение около 150 в, достаточное для снятия полного тока эмиссии с катода, а на коллектор — напряжение большее, чем напряжение насыщения коллекторного тока. Сканирование поверхности оксида осуществлялось при 6—7 температурах

*) Интересно отметить, что в экспериментах, проводимых в нашей лаборатории, неоднократно наблюдалось изменение электрического и теплового сопротивления контактов между зернами оксидного покрытия при быстром охлаждении и нагревании слоя между двумя кернами.

в интервале 950—1150° К. Авторы обрабатывали данные, строя прямые Ричардсона и экстраполируя их до пересечения с вертикальной осью. Однако существует корреляция между температурно-независимой частью работы выхода Φ_r и эффективной величиной A_r . Это приводит к тому, что если вычислить полную работу выхода при $A = 120,4 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \text{град}^{-2}$ из данных [43], то оказывается, что при 1130° К полная работа выхода меняется всего на 0,05 эв, тогда как ричардсоновская работа выхода изменялась на 0,6 эв *). Таким образом, следует говорить скорее о разных температурных коэффициентах работы выхода на разных участках поверхности, что при экстраполяции за пределы узкого интервала температур, в котором производились измерения, приводит к большому различию значений ричардсоновской работы выхода. Расстояние между отдельными минимумами и максимумами тока получалось порядка 0,1 мм. Это хорошо коррелирует с размерами впадин и выпуклостей, наблюдавшихся на поверхности слоя карбонатов.

Наиболее детальное исследование однородности эмиссии оксидного катода, L -катода и импрегнированного катода с помощью отверстия в аноде произведено в работе [44]. Исследуемые катоды устанавливались на расстоянии 300 мкм от медного анода, в котором электроискровым методом делалось отверстие диаметром 10 мкм. Анод заземлялся, а на катод подавались отрицательные импульсы напряжения продолжительностью 5,5 мксек с частотой 320 гц. Коллектор в виде цилиндра Фарадея заземлялся через большое сопротивление, напряжение с которого через усилитель с большой постоянной времени подавалось на самописец. Для сканирования катод перемещался зигзагом в плоскости, параллельной аноду.

Барий-стронциевый карбонат наносился на никелевый kern pulverизацией. Толщина слоя равнялась 85 мкм. Кристаллики карбоната имели форму игл диаметром 2 мкм и длиной 5 мкм. Импрегнированный алюминатный катод и L -катод с вольфрамовой губкой (плотность 80% от максимальной, средний диаметр зерен вольфрама

*) Следует отметить, что в этой работе получилась очень большая работа выхода — около 2,5 эв вместо обычных 1,7 эв на активном керне в рабочем интервале температур.

10 мкм) проходили обычный режим обработки и доводились до состояния нормальной активности.

На рис. 6.35, *a* и *б* показаны типичные кривые изменения тока коллектора при движении *L*-катода и оксидного катода относительно отверстия, когда на анод подается

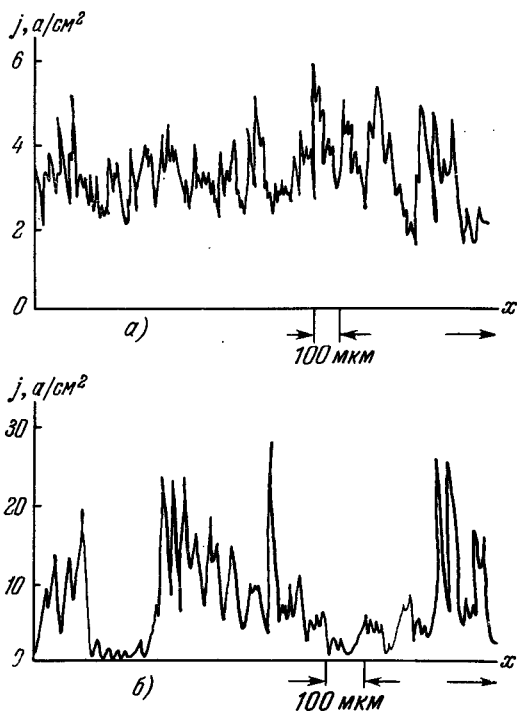


Рис. 6.35. Плотность тока насыщения с разных участков поверхности катода [44].

a) *L*-катод при 1242°K , напряженность поля $\mathcal{E} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$; *б*) $(\text{BaSr})\text{O}$ при 1000°K , $\mathcal{E} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$.

максимальное напряжение 800 в и с катода снимается ток насыщения. На рис. 6.36, *a* и *б* показаны пульсации коллекторного тока при разных анодных напряжениях. Эти напряжения отмечены на вольтамперных характеристиках диодов, приведенных на тех же рисунках слева.

Из рис. 6.36 видно, что в области напряжений, когда ток ограничен пространственным зарядом, анодный ток

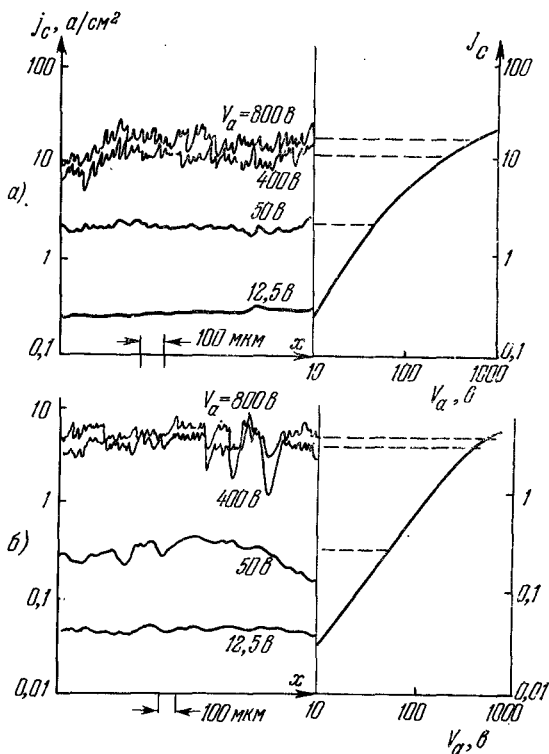


Рис. 6.36. Плотность тока эмиссии с разных участков поверхности катода при нескольких значениях анодного напряжения в сравнении с вольтамперной характеристикой катода в целом [44].

а) L -катод, $T = 1387^\circ \text{K}$, предварительно катод тренировался 24 часа при 1475°K + 1930 часов при 1400°K с постоянным током $0,4 \text{ a/cm}^2$; б) $(\text{BaSr})\text{O}$, $T = 1018^\circ \text{K}$, тренировка в течение 458 часов при 1073°K без тока.

довольно равномерно распределяется по поверхности катода ($V_a = 12,5 \text{ в}$). При $V_a = 50 \text{ в}$ эмиссия с L -катода остается почти постоянной, а на оксидном катоде уже

видны довольно большие неоднородности, хотя исследуемая точка для L -катода лежит гораздо ближе к области, соответствующей насыщению*). При $V_a = 400$ в наблюдаются довольно сильные пульсации коллекторного тока, примерно одинаковые для обоих исследуемых катодов. При $V_a = 800$ в пульсации тока эмиссии оксидного катода становятся значительно больше, чем у L -катода.

Авторы работы [44] приписывают весь эффект изменения эмиссии при $V_a = 800$ в неоднородностям в распределении работы выхода по поверхности катода и вычисляют соответствующую функцию распределения. Они делают вывод, что почти весь ток эмиссии ОК идет с активных пятен, занимающих приблизительно 7% поверхности катода и имеющих работу выхода $\phi = 1,26$ эв при температуре 1025° К. Для L -катода активные пятна занимают площадь 35% и имеют $\phi = 1,8$ эв при $T = 1350^\circ$ К.

Аналогичная методика сканирования была использована для анализа однородности эмиссии ОК в работах [45, 168]. Но в [45] снимались полностью кривые задержки тока на коллектор, что позволяло определять не только локальные распределения электронов по скоростям, но и падение напряжения на слое оксида. На рис. 6.37 показаны некоторые кривые задержки, а также распределение эмиссии по поверхности оксида при сканировании отверстием $\phi = 10$ мкм. В отличие от [44], разброс токов был сравнительно небольшим: разница не превышала 1,5 раза, а среднеквадратичное отклонение тока $\sqrt{(j - \bar{j})^2 / \bar{j}} \approx 10\%$.

Изменения функций распределения и падения напряжения были также небольшими. Различие в результатах [44 и 45] можно объяснить некоторыми различиями в методике эксперимента. В [44] исследовался толстый слой оксида (85 мкм), нанесенный методом пульверизации; измерения проводились в условиях сильного эффекта Шоттки ($\bar{E} = 3 \cdot 10^4$ в/см) и при сравнительно небольшой скважности ($Q = 600$). В этих условиях были возможны локаль-

*) Авторы работы [44] не объясняют, почему вольтамперная характеристика диода с ОК идет значительно ниже, чем по «закону $3/2$ » даже при $V_a = 12,5$ в. Предположение, что оксидное покрытие имеет сопротивление $R = 100$ ом/см², плохо согласуется с полученными плотностями тока эмиссии.

ные разогревы оксида, фокусировка тока микролинзами, образованными вследствие концентрации поля на выступах. Неоднородность коллекторного тока могла быть связана также с разным распределением электронов по

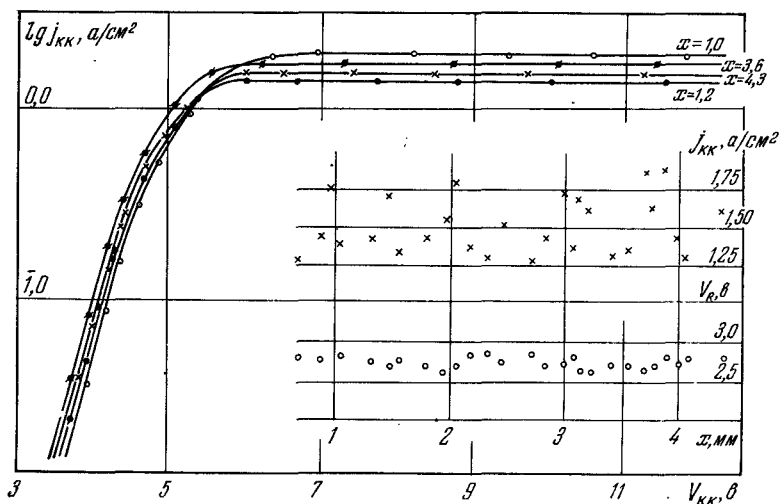


Рис. 6.37. Кривые задержки тока на коллектор при сканировании отверстием с диаметром 10 мкм, распределение плотности тока эмиссии и потенциала поверхности вдоль диаметра катода. $T_k = 1030^\circ \text{K}$, $j_a = 1,58 \text{ a/cm}^2$, $E = 4 \cdot 10^3 \text{ в/см}$, $d = 30 \text{ мкм}$, катафорез.

тангенциальным скоростям: в [44] толщина анода составляла 200 мкм при диаметре отверстия 10 мкм и перехват электронов стенками отверстия мог быть существенным; в [45] толщина анода равнялась 13 мкм.

В [45, 168] было высказано предположение, что неоднородность эмиссии в основном связана со сложной структурой поверхности, разницей в эмиссии пор и зерен. Для проверки этого предположения было проведено сканирование катода меньшим отверстием ($\phi = 5 \text{ мкм}$) — рис. 6.38. Неоднородность эмиссии возросла, что и следовало ожидать, так как усреднение происходило по меньшему количеству пор и зерен. В этом случае наблюдалась также

сильная корреляция между током и локальным сопротивлением слоя, что согласуется с представлением, что больший ток эмиссии при сравнительно небольших

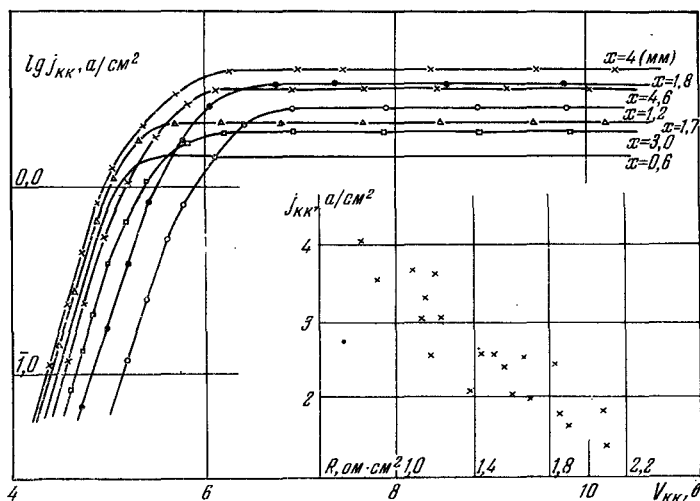


Рис. 6.38. Кривые задержки тока на коллектор через отверстие с диаметром 5 мкм, корреляция между током и сопротивлением отдельных участков катода. $T=1040^\circ\text{K}$, $j_a=2,55 \text{ a/cm}^2$, $E=8 \cdot 10^3 \text{ в/см}$, $d=30 \text{ мкм}$, катафорез.

ускоряющих полей у поверхности ($E < 10^4 \text{ в/см}$) идет из углублений или пор, где слой оксида имеет меньшую толщину.

В заключение нужно отметить, что из неоднородности эмиссии не обязательно следует неоднородность по работе выхода, так как распределение тока эмиссии зависит и от структуры поверхности.

§ 8. Импульсная эмиссия оксидного катода

С развитием в начале 40-х годов радиолокации и импульсной техники появилась потребность в лампах, ток эмиссии с которых снимается в виде коротких периодических импульсов, разделенных продолжительными паузами, в течение которых анодный ток запирается. Оказалось,

что в импульсном режиме с оксидного катода можно снимать значительно ббльшие плотности тока, чем в непрерывном (статическом) режиме, с вполне приемлемым сроком службы ламп. Если в статическом режиме плотности тока обычно не превышают 1 а/см^2 *), то в импульсном режиме с ОК довольно легко снимаются токи эмиссии $10\text{—}20 \text{ а/см}^2$, а в отдельных случаях до 100 а/см^2 и больше [18, 171]. Вольтамперные диодные характеристики, получаемые в разных экспериментах, часто имели разный вид: в одних случаях была видна область насыщения, хотя и с «аномальным» эффектом Шоттки, в других характеристика довольно точно следовала «закону $3/2$ » до предельных токов, при которых начиналось искрение оксидного покрытия. Большая импульсная эмиссия сопровождается еще одним явлением: спадом импульсного тока при увеличении продолжительности импульса при постоянстве анодного напряжения. Спад обычно становится заметным при длительности импульса больше 10 мксек .

Вряд ли стоит здесь подробно обсуждать многочисленные гипотезы, выдвигавшиеся для объяснения большой импульсной эмиссии и явления утомляемости (спада эмиссии) ОК на начальных этапах исследования.

В 50-х годах широкое распространение получила гипотеза подвижных доноров Нергаарда [46], объяснявшая спад эмиссии уходом ионизованных доноров из поверхностного слоя в глубь оксида под действием электрического поля, необходимого для прохождения тока через покрытие. Увеличение же тока эмиссии в импульсе по отношению к той работе выхода, которая измерялась в статическом режиме при более низких температурах, объяснялось вторичной электронной эмиссией в порах [47], либо увеличением концентрации электронов проводимости у поверхности полупроводника под действием поля [48], либо шероховатостью поверхности и неоднородностью ее по работе выхода [49—51]. Однако по мере накопления экспериментальных данных становилось все яснее, что спад импульсной эмиссии связан с явлением анодного

*) В [170] сообщается об ОК, дающих в статическом режиме $1,5\text{—}6 \text{ а/см}^2$ со сроком службы $1000\text{—}200$ часов.

отравления, которое часто наблюдается и в статическом режиме. Что же касается больших абсолютных значений тока эмиссии в импульсе и разного вида вольтамперных диодных характеристик, то они оказались следствием увеличения температуры оксидного слоя при выделении в нем джоулева тепла.

Связь между явлением спада импульсной эмиссии и состоянием анода лампы (а не катода, как считалось раньше)

наиболее четко была установлена Кемпбеллом и Шеффердом [52] *). В работе [52] через определенные промежутки времени подавались на анод зондирующие треугольные импульсы со временем нарастания и спада 3 мксек. Напряжение импульсов выбиралось в области насыщения, т. е. при напряжениях, много больших того, где начинается отход характеристики от «закона $3/2$ ». Таким образом, с помощью осциллографа можно было снимать диодную характеристику в любой момент до, во время и после импульса. Схема позволяла вводить коррекцию на омическое падение напряжения на слое оксида.

В лампе было два титановых анода: один служил для активирования и отбора тока на сроке службы, другой использовался только для импульсных измерений и мог обезгаживаться нагревом до 750°C в течение 20 мин. Катод — эквимоларный $(\text{BaSr})\text{O}$ на активном (0,27% Mg) керне. Карбонат наносился пульверизацией, но затем поверхность специально сглаживалась до толщины 56 мкм.

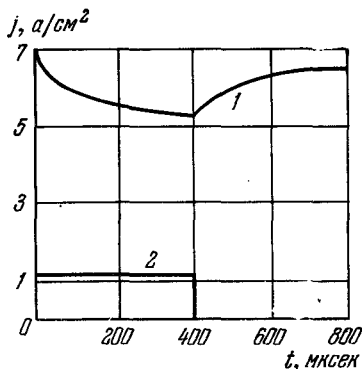


Рис. 6.39. Спад тока эмиссии j_e во время одиночного импульса продолжительностью 400 мксек и последующее восстановление эмиссии [52].

1 — ток насыщения, измеренный зондирующими импульсами при напряжении 1940 в, 2 — одиночный импульс анодного тока ($V_a = 300$ в).

*) Это обстоятельство отмечалось и раньше, например Райтом [53].

На рис. 6.39 показаны спад тока эмиссии, определяемого условно, как ток в максимуме измерительного импульса во время одиночного импульса продолжитель-

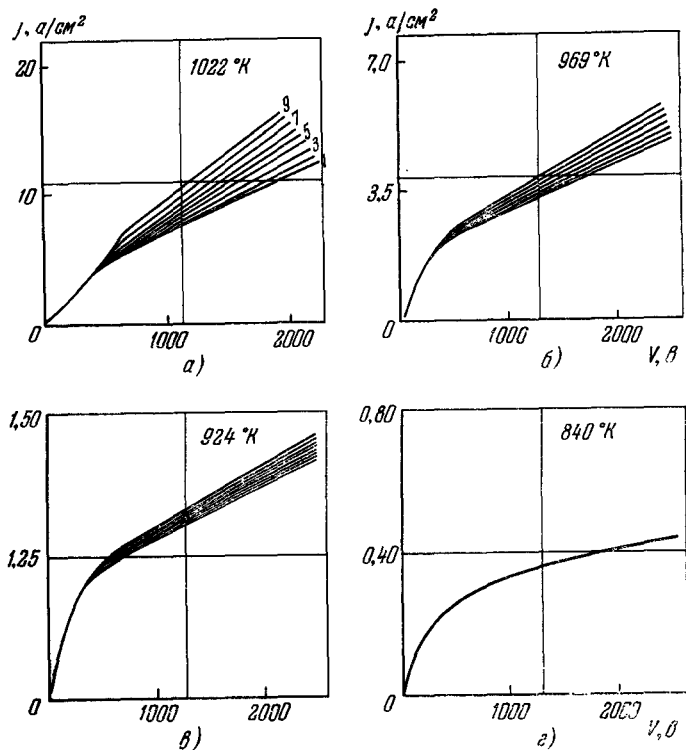


Рис. 6.40. Вольтамперные характеристики диода для разных температур, полученные серий из девяти зондирующих импульсов длительностью 3 $\mu\text{сек}$. Интервал между соседними импульсами 100 $\mu\text{сек}$. Срок службы 744 часа [52].

стью 400 $\mu\text{сек}$ *), и последующее восстановление эмиссии при температуре катода 1058°K . Кривые спада и нарастания тока довольно хорошо описываются экспо-

*) Ток основного импульса ограничен пространственным зарядом и поэтому на нем спад эмиссии незаметен.

нентами, причем время восстановления эмиссии получается несколько больше, чем время спада: 187 мксек и 93,5 мксек для рис. 6.39.

После соответствующего прогрева анода, на который ртбирался импульсный ток, явления спада и восстановления полностью исчезали.

Наоборот, для чистого анода в течение 400 мксек импульса наблюдался некоторый рост «тока эмиссии». Если оставить на несколько часов чистый анод против горячего катода без отбора тока, то снова начинает наблюдаться явление спада и восстановления эмиссии, аналогичное рис. 6.39. Результаты опыта воспроизводились многократно на разных катодах *). Таким образом, сейчас можно считать установленным, что причиной спада импульсной эмиссии являются десорбция и разложение под действием электронной бомбардировки пленки оксида, образовавшейся на аноде при испарении ВаО с катода.

В случае чистого анода в [52] наблюдался всегда рост тока в течение импульса или при повторении импульсов. На рис. 6.40 показаны для разных температур вольтамперные характеристики одного диода при подаче на анод девяти импульсов продолжительностью по 3 мксек с интервалом между соседними импульсами 100 мксек. Видно, что в области насыщения ток эмиссии в каждом последующем импульсе увеличивается по сравнению с предыдущим. Относительное приращение тока растет при

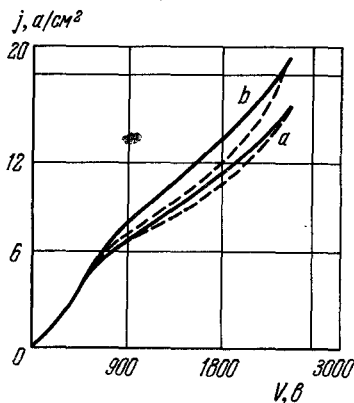


Рис. 6.41. Вольтамперные характеристики при $T = 1015^\circ \text{К}$ для треугольных импульсов напряжения. Пунктирные линии — рост напряжения, сплошные линии — обратный ход.

Кривая *а* — время спада и нарастания по 3 мксек, кривая *б* — время нарастания 16 мксек, спад 3 мксек [52].

*) При обезгаживании анод отводился в сторону. Выбранный процесс обезгаживаия анода не влиял на эмиссию катода.

увеличении температуры и самого тока, в то время как при $T = 840^\circ \text{K}$ вольтамперные характеристики для разных импульсов совпадают. На рис. 6.40 вольтамперная характеристика при обратном ходе луча не видна. На рис. 6.41 показаны характеристики для прямого хода (пунктирная линия) и обратного (сплошная) для треугольного импульса с временем подъема и спада по 3 мксек и более длинного треугольного импульса с временем подъема 16 мксек и временем спада 3 мксек.

Все эти эксперименты легко объясняются, если предположить, что оксидное покрытие, а значит, и его наружный слой, эмиттирующий электроны, успевают нагреваться током эмиссии даже в течение коротких импульсов. Это хорошо согласуется с дополнительными экспериментами, которые показали, что в случае прямоугольного импульса разной амплитуды, но одинаковой продолжительности относительное превращение тока $\Delta I/I_0$ пропорционально квадрату импульсного тока. Оказалось также, что ΔI релаксирует после импульса с постоянной времени около 11 мксек.

Для другого объяснения экспериментальных данных [52] можно предположить, что оксид каким-то образом активизируется за время импульсов, так что рост эмиссии связан не с увеличением температуры, а с уменьшением работы выхода. Предположение о дополнительной активации уже активного катода короткими импульсами плохо согласуется с тем, что известно об оксидном катоде. Кроме того, при увеличении продолжительности импульса рост тока становится настолько большим, что приводит к искрению оксидного покрытия и разогрев становится наблюдаемым даже визуально. Увеличение температуры оксидного покрытия может происходить одновременно с явлением анодного отравления. Это хорошо видно на осциллограммах, приведенных в [54] (рис. 6.42). На рис. 6.42 показан спад эмиссии ОК во время импульса продолжительностью 10 мсек. Активность в последующие моменты времени определяется с помощью зондирующих импульсов продолжительностью 10 мксек и скважностью 250. На рис. 6.42, в видны общее восстановление эмиссии и спад в течение каждого зондирующего импульса. На рис. 6.42, а на процесс спада накладывается другой процесс

с большей постоянной времени, вызывающий увеличение эмиссии. На рис. 6.42, б видно, как процесс нарастания тока эмиссии заканчивается искрением покрытия, после чего эмиссия не возвращается к первоначальному значению.

Рассмотрим теперь предположение о разогреве оксидного покрытия более подробно.

Увеличение температуры зерна при прохождении больших импульсных токов описывалось еще в первых работах по импульсной эмиссии. Например, в опытах Кумса [55] температура зерна увеличивалась почти на 200° (с 870°C до 1060°C) при увеличении импульсного тока от нуля до 30 а/см^2 при скважности 1000. При увеличении скважности до 17 000 нагрев [55] не обнаруживался пирометрически. В стационарном тепловом режиме джоулево тепло, выделяющееся в оксидном покрытии, при импульсной эмиссии за счет теплопроводности отводится на керн. Разогрев зерна в значительной степени определяется его конструкцией и в принципе может быть легко устранен вовсе, хотя в промышленных лампах, где стремятся минимизировать потери тепла с зерна в стороны, нагрев зерна может быть существенным. Но в опытах [52], в которых наблюдался рост эмиссии в течение

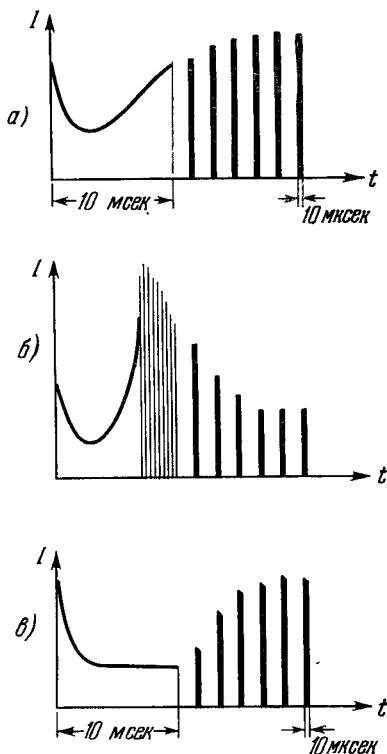


Рис. 6.42. Одновременное возникновение анодного отравления и разогрев оксида.

а) Форма импульса при анодном отравлении и разогреве джоулевым теплом, б) отравление и разогрев, заканчивающийся искрением, в) анодное отравление и восстановление эмиссии [54].

микросекундных импульсов, перераспределение тепла за счет теплопроводности могло не успевать произойти, и нагрев поверхности эмиттирующего слоя ОК должен был происходить только за счет тепла, выделяющегося в этом слое. Увеличение температуры ΔT_1 за импульс продолжительностью t_1 равно

$$\Delta T_1 = \frac{Q t_1}{c \delta}; \quad (6.8.1)$$

где Q — тепло, выделяющееся в оксиде (локально) при прохождении тока, c — теплоемкость зерен оксида, δ — плотность покрытия.

В [52] из приращения тока эмиссии получалось, что увеличение температуры ΔT_1 за один импульс продолжительностью 3 *мксек* составляло $2,4^\circ$ (между кривыми 1 и 2 на рис. 6.40, а). Полагая $c = 0,36 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ и $\delta = 1 \text{ г/см}^3$, из (6.8.1) получим $Q = 3 \cdot 10^5 \text{ вт/см}^3$. При максимальной плотности тока $j_{\text{max}} = 12,3 \text{ а/см}^2$ полученному значению Q соответствуют эквивалентная напряженность поля $\mathcal{E} \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ и эквивалентная электропроводность $\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следует уточнить физический смысл полученных величин. Нагрев эмиттирующей поверхности, конечно, неравномерен, но при малом нагреве приращение тока будет определяться средним увеличением температуры эмиттирующей поверхности; таким образом, $\Delta T_1 = 2,4^\circ$ — это среднее увеличение температуры эмиттирующего слоя. Напряженность поля в различных точках эмиттирующего слоя (зерна, контакты между зернами, поры) также будет разная. $\mathcal{E} \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ — это эффективная напряженность, которая, будучи умножена на плотность тока, дает правильную среднюю плотность тепловыделения в зернах оксида. Таким же образом определяется и эффективная электропроводность $\sigma = Q/j^2$.

Полученные значения \mathcal{E} и σ удовлетворительно согласуются с другими данными. Так, хотя в работе [52] не указано расстояние между анодом и оксидом, но, судя по вольтамперной характеристике в области «закона 3/2» (рис. 6.40, а), оно около 0,5 мм. Тогда средняя напряженность поля на поверхности при анодном напряжении 2000 в равна $4 \cdot 10^4 \text{ в/см}$, что во всяком случае не противоречит значению $\mathcal{E} \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ из расчета тепловыделения

у поверхности. Значение $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ получается, пожалуй, несколько заниженным (примерно в 2—3 раза) по сравнению с другими измерениями (см. гл. VII) импульсной электропроводности оксида. Но следует учесть, что у поверхности в условиях сильного эффекта Шоттки ток может распределяться более неравномерно, чем в объеме, что должно привести к уменьшению эффективной электропроводности σ . В сделанных оценках не учитывалось тепло Пельтье, так как, во-первых, неизвестно, какая часть эмиттируемого тока подводится к поверхности по порам и какая — по зернам оксида; а во-вторых, если считать, что для эмиссии существенен слой толщиной около 2 мкм *), то падение напряжения в этом слое составляет $\sim 5 \text{ в}$, тогда как максимальное значение коэффициента Пельтье $\sim 0,7 \text{ в}$, когда весь ток к поверхности подводится по зернам.

Изучение распределения температуры в оксидном покрытии катодов при импульсном отборе тока было продолжено в работах [56—58]. На рис. 6.43 показано [57], как меняются эмиссионные характеристики диода при изменении частоты повторения импульсов продолжительностью 3 мксек. До значения плотности тока $\sim 10 \text{ а/см}^2$ кривые анодного тока при разных скважностях идут близко друг к другу, а затем они расходятся. Оксидное покрытие получалось разложением тройного карбоната (BaSrCa)O состава 45, 50 и 5 мол. % соответственно, нанесенного пульверизацией на активный керн (0,15% Ca).

Слева показаны кривые изменения температуры керна в зависимости от тока в импульсе. Однако одного увеличения температуры керна оказывается недостаточно для объяснения наблюдаемого роста эмиссии при уменьшении интервалов между импульсами. С помощью предварительно снятых при разных температурах керна эмиссионных характеристик на частоте 2,5 гц можно было определить перепад температуры на слое оксида, если отнести все увеличение тока к счет изменения температуры наружной поверхности оксида.

*) Примерно на такое же расстояние успевает распространиться тепло за время паузы между импульсами (100 мксек).

В [57] калориметрически (по увеличению температуры зерна) вычислялась энергия, выделяемая в слое оксида*). Критерием правильности предположения о нагреве

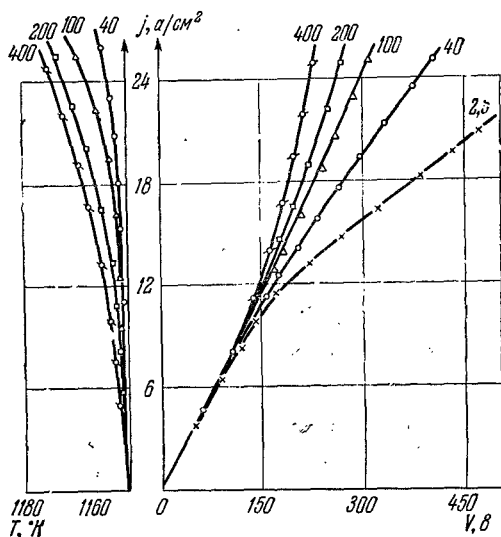


Рис. 6.43. Эмиссионные характеристики диода при разных частотах повторения импульсов; цифры около кривых — число импульсов в секунду (слева — изменение T зерна) [57].

поверхности служило постоянство теплопроводности, которая вычислялась по формуле

$$\kappa = \frac{Qd}{2\Delta TS}, \quad (6.8.2)$$

где d — толщина и S — площадь оксида, ΔT — перепад температуры на слое, Q — среднее джоулево тепло, выделяющееся в покрытии.

Выражение (6.8.2) относится к средним установившимся значениям, в нем не учтена небольшая переменная составляющая температуры.

*) Как отмечалось в гл. V, охлаждение слоя излучением не играет большой роли из-за прозрачности зерен оксида.

Таблица 6.1

Пример изменения температурного режима оксидного катода при импульсном токоотборе

Образец и T керна	j при повыше- ниях f		j, а/см ² (при 2,5 импульса в сек)	ΔT поверх- ности като- да по току эмиссии, °C	ΔT керна (по термо- паре)	ΔT на слое оксида	Q дж в оксиде, вт/см ²	ж·10 ⁸ вт/см·град
	f, $\frac{\mu\text{мн}}{\text{сек}}$	j, а/см ²						
№ 22 1157° К	200	6,0	4,0	24	5	19	20	3,0
	500	6,0	4,0	24	9	15	22	5,0
		7,0	4,1	34	11	20	25	4,0
		8,2	4,2	43	13	30	30	4,0
№ 19 1160° К	100	18	12,8	22	5	17	41	4,0
		20	13,2	25	7	18	59	5,0
		20	12,2	30	8	22	68	5,0
		25	13,0	43	10	33	91	4,5
		28	13,4	50	12	38	78	3,0

В таблице 6.1 [57] показаны значения теплопроводности и приращений температуры, полученные на двух образцах с чистым, прогреваемым анодом (во избежание анодного отравления). Из таблицы видно, что получаемые значения теплопроводности оказываются довольно близкими к результатам измерений ж при низких температурах (ср. гл. V) и мало зависящими от условий отбора импульсного тока.

На рис. 6.44 показаны результаты прямого измерения [57] температуры поверхности оксидного катода (пунктирная линия) в зависимости от величины импульсного тока для разных начальных температур керна при скважности 200 (импульсы продолжительностью 5 мксек с частотой 1000 гц). Изменение температуры поверхности определялось по токам задержки в паузах между импульсами с помощью схемы, показанной на рис. 5.14*). На рис. 6.44 сплошной линией показано изменение температуры керна

*) Правильность работы схемы в импульсном режиме проверялась с помощью специальной лампы, у которой тонкий слой карбонатов втирался в никелевую губку, в этом случае температура поверхности катода не должна отличаться от температуры керна.

по термораре. В таблице 6.2 произведено сравнение ΔT на слое оксида, вычисленного по увеличению импульсного тока, и измеренного по токам задержки для одних и тех же катодов. Следует отметить, что в диодах, представленных в таблице 6.2, не была предусмотрена очистка поверхности анода и следовало ожидать появления анодного отравления. Видимо, поэтому в некоторых случаях, при малой скважности, увеличение импульсной эмиссии оказалось меньше, чем должно было получаться по измеренному увеличению температуры ΔT .

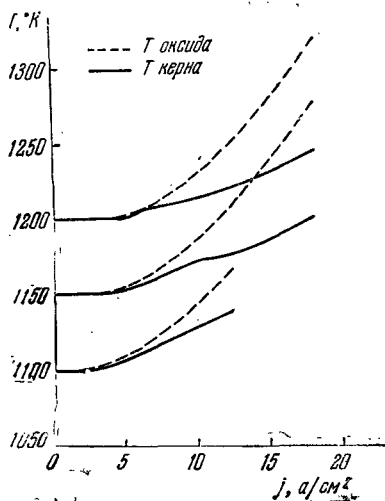


Рис. 6.44. Увеличение температуры ядра по термораре (сплошная линия) и поверхности оксидного слоя толщиной $d=60$ мкм потоку задержки (пунктир) в зависимости от величины импульсного тока при разной начальной температуре ядра [57].

температуре ядра, которые характерны для оксидного катода в отличие, например, от импрегнированных или L -катодов, в основном связаны с увеличением температуры ядра и наружной поверхности катода, которая может быть заметно выше температуры ядра. Это увеличение температуры получается вследствие большого омического сопротивления и низкой теплопроводности оксидного покрытия. Значительную роль играет и рост эффективной эмиттирующей поверхности в тянущем поле, который также характерен для шероховатого и пористого слоя оксида. В серийных лампах, где невозможно перед началом работы каждый раз очищать поверхность анода, окончательное

очистка поверхности анода и следовало ожидать появления анодного отравления. Видимо, поэтому в некоторых случаях, при малой скважности, увеличение импульсной эмиссии оказалось меньше, чем должно было получаться по измеренному увеличению температуры ΔT . Вычисленные для данных таблицы 6.2 значения теплопроводности покрытия лежат в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-4}$ $\text{вт} \cdot \text{см}^{-1} \text{град}^{-1}$.

Итак, мы приходим к выводу, что большие значения плотности тока эмиссии при сравнительно низкой темпе-

Таблица 6.2

Сопоставление увеличения импульсной эмиссии и изменения температуры поверхности оксида

Образец и Т катод	$I, \text{ а/см}^2$ (при 400 импульс- сах в сек)	$I, \text{ а/см}^2$ (при 100 импульс- сах в сек)	ΔT поверх- ности катода (по току эмиссии), °С	ΔT керна (по термопаре)	$Q_{\text{длк}}$ в окси- де, $\text{вт} \cdot \text{м}^2$	ΔT на слое (вычисленос по увеличе- нию эмиссии)	ΔT на слое (измеренное током заде- ржки)
№ 77 1140° К	16,0	11,2	23	10	60	13	8
	19,0	12,3	28	15	85	13	13
	24,0	13,0	39	20	112	19	18
	27,5	14,0	44	24	132	20	27
№ 86 1150° К	15,3	11,1	19	9	40	10	9
	19,5	12,0	37	12	56	15	13
	25,0	12,9	40	20	100	20	24

значение импульсного тока в значительной степени определяется и процессами анодного отравления. При этом наряду с быстрыми процессами отравления и восстановления с постоянными времени порядка 100 мксек наблюдаются часто и значительно более медленные процессы спада и восстановления эмиссии [59, 60] (см. также гл. IX).

§ 9. Искрение оксидного катода

Искрением называют появление при отборе эмиссии на поверхности оксидного слоя отдельных светящихся точек. Хотя температура поверхности в точках искрения непосредственно не измерялась (оптическое пирометрирование здесь вряд ли пригодно вследствие прозрачности оксида), нет сомнения, что в точках искрения имеет место значительный локальный разогрев катода.

После искрения на поверхности оксида остаются кратеры, образовавшиеся вследствие усиленного испарения и спекания оксида. Искрение сопровождается бросками анодного тока. Имеются прямые эксперименты [61], указывающие, что в месте искрения плотность тока эмиссии может очень сильно возрасти. Искрение ОК может наблюдаться и в импульсном, и в непрерывном режиме работы

катода. Искрение, если его ничем не ограничить, может привести к быстрому полному разрушению катода, поэтому для его наблюдения в непрерывном режиме необходимо включать в анодную цепь сопротивление, ограничивающее ток. Искрение сильно ограничивает возможности использования оксидных катодов по величине тока, напряжения и продолжительности импульса. Оно часто наблюдается также, когда на анод подается большое положительное напряжение до того, как катод успевает нагреться до нормальной температуры. В тех случаях, когда искрение не приводит к разрушению катода, оно сопровождается все же рядом вредных явлений, связанных с распылением оксида: уменьшением активности (эмиссии), усилением анодного отравления, увеличением термотока сетки.

Практика давно выработала ряд мер борьбы с искрением: применение плотных покрытий, наносимых катафорезом или специальными пульверизаторами [62], специальное заглаживание поверхности, уменьшение толщины слоя, добавление металлического никеля в оксид [63]. Очевидно, что все эти меры улучшают отвод тепла из оксидного покрытия, уменьшают разогрев оксида выделяющимся в нем теплом*). Однако вопрос о прямой связи между искрением и тепловым режимом оксидного слоя был поставлен сравнительно недавно [52, 56]. Между тем простое рассуждение показывает, что когда катод работает в режиме насыщения, распределение температуры в оксидном слое может быть неустойчивым. Предположим, что температура поверхности оксида почему-то увеличилась. При этом увеличится отвод тепла на керн. Но одновременно увеличится и ток эмиссии и джоулево тепло, выделяющееся в покрытии, что приведет к еще большему увеличению температуры оксида. При большом увеличении температуры вследствие экспоненциального роста эмиссии выделение джоулева тепла будет преобладать над теплоотводом. Но сразу большое увеличение температуры произойти не может. Поэтому нужно рассматривать теп-

*) Имеются данные [64], что покрытия из чистого ВаО более устойчивы по отношению к искрению, чем двойные и тройные оксиды. Это также можно связать с более высокой теплопроводностью чистого ВаО (см. рис. 5.15).

ловую устойчивость по отношению к малым флуктуациям температуры. В этом случае разогрев может оказаться более медленно растущей функцией, чем теплоотвод, и тепловой режим оксидного покрытия будет устойчивым. Если же и для малых флуктуаций выделение тепла будет преобладать над отводом, то разогрев будет продолжаться до тех пор, пока рост анодного тока не будет ограничен пространственным зарядом.

В действительности вследствие неоднородности оксидного покрытия по эмиссии, электропроводности и теплопроводности искрение не произойдет одновременно по всей поверхности, а начнется в каком-то одном месте. Чем меньше участок поверхности, на котором началось искрение, тем до более высокой температуры он может нагреться до того, как ток будет ограничен пространственным зарядом. Интенсивное испарение и ионизация паров оксида могут привести к образованию облачка плазмы. Если после образования плазмы не снять анодное напряжение или не ограничить резко ток через лампу, то оксидное покрытие будет очень быстро разрушаться и дезактивироваться.

В [61] ток был ограничен 20 *ма* и через сетку можно было наблюдать движение светящихся точек по поверхности оксида: по мере запекания оксида искра переходила на соседний более рыхлый участок поверхности катода.

При интенсивном искрении может происходить отрыв частиц оксида от катода.

Можно, сделав некоторые упрощающие предположения, вывести критерий возникновения тепловой неустойчивости оксидного покрытия. Будем исходить из одномерного уравнения теплопроводности

$$\frac{j_e^2}{D} \rho = -\kappa \frac{d^2 T}{dx^2}, \quad (6.9.1)$$

где j_e — ток эмиссии через оксид, зависящий от температуры поверхности, D — скважность импульсов; и для простоты будем считать, что ρ не зависит от температуры. Это не внесет большой ошибки, так как j_e^2 зависит от температуры значительно сильнее, чем ρ .

Из (6.9.1) находим, что увеличение температуры поверхности ΔT по сравнению с температурой ядра T_0

равно

$$\Delta T = \frac{1}{D\kappa} \left(\frac{j_{e0}^2 \rho d}{2} - \Pi j_e \right), \quad (6.9.2)$$

где Π — коэффициент Пельтье для поверхности оксида.

Ток эмиссии зависит от температуры поверхности по экспоненциальному закону: $j_e \sim \exp \left[-\frac{\Phi_p}{k(T_0 + \Delta T)} \right]$, где Φ_p — ричардсоновская работа выхода (≈ 1 эв для оксидного катода).

Пренебрегая теплом Пельтье по сравнению с теплом Джоуля и считая $\Delta T/T_0 \ll 1$, мы получим, что в стационарном режиме

$$2\kappa \frac{\Delta T}{d} = \frac{1}{D} j_{e0}^2 \rho d \exp \left[\frac{2\Phi_p \Delta T}{kT_0 T_0} \right], \quad (6.9.3)$$

где j_{e0} — ток эмиссии при температуре ядра T_0 .

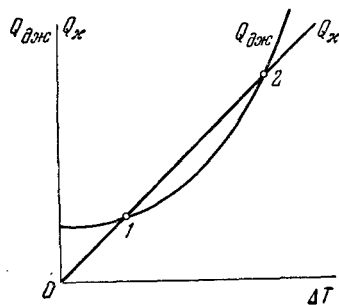


Рис. 6.45. Изменение отвода тепла и тепловыделения в зависимости от ΔT .

В (6.9.3) слева стоит тепло, отводимое на ядро Q_{κ} , справа — выделяющееся в слое оксида $Q_{\text{ок}}$. На рис. 6.45 показаны зависимости обеих величин от ΔT . Точка 1 соответствует устойчивому равновесию оксида, так как при небольшом увеличении ΔT отвод тепла растет быстрее, чем тепловыделение. Точка 2 соответствует неустойчивому равновесию. Искрение начинается, когда точки 1 и 2 совпадают и кривая $Q_{\text{ок}}$ касается прямой Q_{κ} .

Приравняв производные по ΔT от обеих частей (6.9.3) и исключая ΔT , получаем, что искрение начинается, когда ток эмиссии в отсутствие разогрева достигает значения

$$j_{e0} = \left(\frac{D\kappa T_0}{e} \frac{kT_0}{\rho d^2} \frac{kT_0}{\Phi_p} \right)^{1/2}. \quad (6.9.4)$$

В момент искрения перепад температуры на слое оксида

$$\Delta T = T_0 \frac{kT_0}{2\Phi_P}, \quad (6.9.5)$$

а ток искрения

$$j_{\text{искр}} = j_{e0} e^{1/2} \approx 1,65 j_{e0}. \quad (6.9.6)$$

При этом необходимо еще, чтобы ток искрения $j_{\text{искр}}$ был меньше, чем максимальный ток, ограниченный пространственным зарядом, при заданном напряжении на аноде лампы. Из (6.9.5) следует, что искрение должно наступать при $\Delta T / T \approx 0,05$. Из данных [61а] получается $\Delta T / T = 0,06-0,07$. Некоторое увеличение $\Delta T / T$ можно объяснить уменьшением ρ в (6.9.3) с ростом температуры. По этой же причине должен несколько возрасти и численный коэффициент в (6.9.6).

Применим критерий (6.9.4) к определению критического тока при разогреве лампы после включения накала. Полагая $\kappa \approx 4 \cdot 10^{-5}$ *вт·см⁻¹град⁻¹*, $\rho \approx 4 \cdot 10^3$ *ом·см*, $d \approx 40$ *мкм*, $T_0 \approx 900^\circ$ *К*, $\Phi_P \approx 1$ *эв*, $D = 1$, мы получаем j_{e0} порядка 100 *ма/см²*.

В некоторых случаях удается получить гладкие однородные покрытия, для которых довольно хорошо выполняются критерии теплового пробоя (6.9.4) и (6.9.6).

На рис. 6.46 [61а] показаны эмиссионные характеристики для двух диодов, снимавшиеся при продолжительности импульсов 4 *мксек* на частотах 10 и 100 *гц*. Хорошо виден при частоте 100 *гц* ($D = 2500$) быстрый рост тока, заканчивающийся искрением. Отношение тока эмиссии на частоте 100 *гц* к току искрения равно для рыхлого катода 1/2,7 и для плотного катода 1/5,7. Измерения температуры зерна термопарой показали, что приблизительно половина увеличения тока при частоте 100 *гц* связана с разогревом зерна, так что рост тока вследствие ΔT на слое составляет около 1,7 для рыхлого и 2,4 для плотного покрытий, что удовлетворительно согласуется с приведенными выше оценками.

Обращает на себя внимание разный вид эмиссионных характеристик на рис. 6.46 [61а]. Более пористые покрытия начинают разогреваться при меньших токах, но увеличение

эмиссии плотных покрытий происходит более резко. Из рис. 6.47 видно, что кратеры, образующиеся в покрытии после искрения, на плотных покрытиях имеют меньшие размеры и более ровные края, чем на пористых.

В некоторых случаях разогрев и увеличение эмиссии сопровождались появлением на аноде светящихся точек и анодным отравлением, при котором рост тока замедлялся. Тогда и порог искрения отодвигался в область больших напряжений. Это также подтверждает, что в условиях

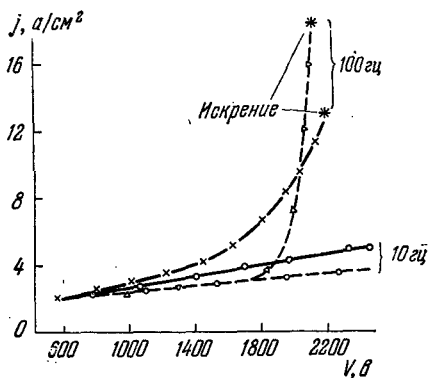


Рис. 6.46. Импульсные эмиссионные характеристики диода на частоте 10 гц и 100 гц ($\tau = 4$ мксек) при $d = 160$ мкм; сплошные кривые для $\delta = 0,7$ г/см³, пунктирные — для $\delta = 1,85$ г/см³ [61а].

эксперимента искрение было связано с возникновением тепловой неустойчивости в покрытии, а не с газоотделением анода.

Однако на практике параметры оксида могут меняться в довольно широких пределах от катода к катоду и по поверхности одного катода, поэтому не всегда удается достичь теоретического предела электропрочности, даваемого (6.9.4). Полученный критерий начала искрения выведен в предположении, что весь слой нагревается равномерно. Однако при больших напряжениях можно себе представить, что искрение начинается с разогрева какого-то острия, с которого снимается большая плотность

тока эмиссии, а теплоотвод затруднен. Искрение должно легче начинаться у недоактивированных катодов, имеющих меньшую σ и более неоднородную эмиссию по поверхности *). Очень опасно с точки зрения возникновения

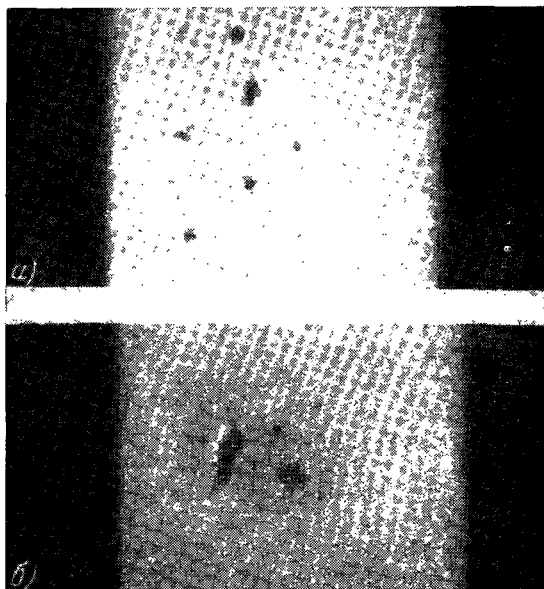


Рис. 6.47. Фотографии катода после искрения.
Частота импульсов 100 гц, $\tau = 4$ мксек.
а) $\delta = 1,8$ г/см³, б) $\delta = 0,7$ г/см³.

искрения нарушение сцепления между оксидом и керном (отслоение покрытия).

Следует подчеркнуть, что возникновение тепловой неустойчивости не обязательно должно приводить к разрушению оксида, даже локальному, — рост пространственного заряда может остановить дальнейший разогрев окси-

*) Отметим, что катод магнетрона греется не только за счет джоулева тепла, но и вследствие бомбардировки электронами, получившими энергию от высокочастотного поля.

да при температуре, когда плазма еще не образуется *). Однако и такие локальные нагревы могут весьма существенно сократить срок службы катода.

Подытоживая сказанное, стоит еще раз обратить внимание, что ограничения по тепловому режиму являются одним из самых важных недостатков оксидного катода [65]. С ними борются путем увеличения плотности, уменьшения шероховатости поверхности и введения в оксид частичек металла (матричные катоды) [171].

Помимо подробно рассмотренного выше случая тепловой неустойчивости ОК в реальных электронных лампах, имеющих разную конструкцию и работающих в разных режимах, могут быть и другие причины, приводящие к резкому нарушению нормального токораспределения и явлениям пробоя. Например, в модуляторных лампах пробой часто наблюдается в моменты, когда на аноде имеется большое отрицательное напряжение **). Было показано, что в этом случае пробой может начинаться благодаря автоэлектронной эмиссии или термоэмиссии [65а] с какого-то острия на аноде (или другом электроде с большим отрицательным потенциалом), имеющего малую работу выхода из-за напыленной пленки оксида [66].

В некоторых случаях пробой, видимо, может начаться с отрыва какого-то кристаллика оксида с катода под действием силы электрического поля ***).

*) В этом случае локальный разогрев может быть и незаметен визуально ввиду большой прозрачности оксида.

***) Если лампа запирается большим отрицательным напряжением на управляющей сетке, искрение может начаться от термотока сетки.

***) Силы электрического поля, действующие на поверхностные кристаллики, могут быть значительно больше, чем механические силы при тряске лампы. Так, сила F , действующая на зерно радиуса R в поле \mathcal{E} , равна

$$F \approx \frac{\mathcal{E}^2}{8\pi} 4\pi R^2.$$

Эквивалентное ускорение

$$a = \frac{F}{\delta \cdot 4\pi r^3/3},$$

где δ — плотность зерна. Полагая $\mathcal{E} = 3 \cdot 10^4$ в/см и $R = 1$ мкм, получаем ускорение порядка 10^6 см/сек², т. е. 10^3 g.

Однако независимо от того, где начался пробой, обычно больше всего страдает от него оксидное покрытие, которое вследствие высокого электрического сопротивления и низкой теплопроводности нагревается до весьма высокой температуры и начинает быстро испаряться. Ионизация паров может привести к образованию плазмы в лампе, увеличению напряжения на слое, усилению тока и разрушительного действия пробоя. Впрочем, в ряде случаев в паузах между импульсами плазма может успеть исчезнуть, острие на аноде (или слой окисла на нем) может испариться и при новом импульсе пробой может не повториться. Такие одиночные пробои не очень опасны для катода.

После искрения на аноде лампы иногда наблюдаются светящиеся точки, от которых отходят светлые линии в сторону катода [67]. Иногда слабое свечение видно во всем вакуумном промежутке. При дальнейшем отборе тока без искрения эти явления ослабевают и постепенно исчезают. Спектральный анализ светящихся газов [67] обнаружил в них Ba, Sr и Ca приблизительно в той же пропорции, что в оксидном покрытии. Это указывает, что при искрении устанавливается очень высокая температура, при которой испаряются все компоненты покрытия, иначе (при низкой температуре) концентрация Ca в продуктах испарения была бы значительно меньше, чем Ba.

§ 10. Оксидный катод в газоразрядных приборах

Остановимся кратко на некоторых особенностях работы ОК в газоразрядных приборах: газотронах, люминесцентных лампах и др. На рис. 6.48 схематически показана вольтамперная характеристика газоразрядного прибора с горячим катодом в широком диапазоне токов [68].

Наибольший практический интерес представляет заштрихованная на рисунке область дугового режима, когда в приборе образуется плазма и положительные ионы нейтрализуют пространственный заряд электронов. Пока плотность тока, снимаемого с катода, не превышает нормальный ток эмиссии, эмиссия происходит равномерно со всей поверхности катода, а напряжение минимально и не зависит от тока. После того как анодный ток достигает тока эмиссии, дальнейшее увеличение тока связано

с увеличением катодного падения напряжения в разряде. Обычно при этом в несколько раз увеличивается и общее напряжение на лампе [68a]. Однако в ряде случаев рост катодного падения компенсируется уменьшением напряжения на других частях плазмы, так что в целом напряжение между катодом и анодом может почти не увеличиваться [70].

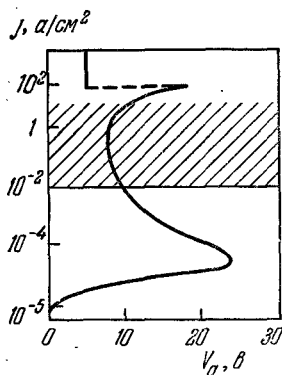


Рис. 6.48. Вольтамперная характеристика газоразрядного прибора. Заштрихована область дугового режима [68].

При росте тока после достижения насыщения в прикатодной области всегда увеличивается электронная температура, свечение плазмы становится более ярким, особенно в коротковолновой части спектра, исчезает более темная область у самой поверхности катода [69, 70]. Поэтому переход катода в область насыщения можно наблюдать визуально. Ток насыщения в газоразрядных приборах для хорошо проактивированных катодов имеет примерно такую же величину, как и в вакууме [68] (рис. 6.49).

С ростом катодного падения напряжения растет ионная составляющая тока, увеличивается

напряженность поля на катоде. Однако распределение электрического поля на остриях и порах поверхности оксидного покрытия и приращение тока вследствие эффекта Шоттки и роста эмиттирующей поверхности в газовом разряде могут быть несколько другими, чем в вакууме. На 6.50 показаны кривые изменения тока и анодного напряжения при подключении синусоидального напряжения к газотрону с некоторым последовательным сопротивлением, когда: *a* — максимальный ток меньше тока эмиссии и *б* — максимальный ток несколько больше тока эмиссии.

В дальнейшем, когда ток превышает некоторую критическую величину j_c , на поверхности катода появляются отдельные яркие светящиеся точки, как и при искрении ОК в вакууме. Одновременно скачком уменьшается анод-

ное напряжение и увеличивается анодный ток (в и г на рис. 6.50). При рассмотрении катодов после искрения видно, что в отдельных местах оксид полностью испарился, а керн оплавился. Спектроскопические наблюдения [71] показали присутствие при искрении в плазме атомов Ва и Sr, обладающих меньшими потенциалами ионизации, чем ртуть, водород или инертные газы. При повторении искрения катод быстро разрушается. Следует отметить, что увеличение анодного напряжения и неустойчивости в токе может получаться и при уменьшении давления газа в приборе ниже некоторой минимальной величины, необходимой для того, чтобы образующихся ионов было достаточно для компенсации заряда электронов [72].

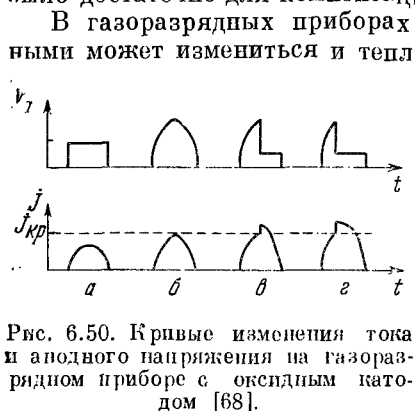


Рис. 6.50. Кривые изменения тока и анодного напряжения на газоразрядном приборе с оксидным катодом [68].

пустимы большие плотности тока, чем в вакуумных.

В люминесцентных осветительных лампах джоулево тепло и энергия ионной бомбардировки и нейтрализации ионов на катоде оказываются достаточными, чтобы полностью отказаться от специального накала [75, 76] (самокалящиеся катоды). В этих лампах, работающих на

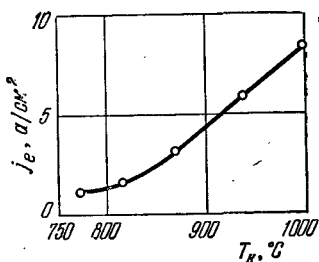


Рис. 6.49. Зависимость тока насыщения j_e газонаполненного диода от температуры катода T_k [68].

газообразных приборах по сравнению с вакуумными может измениться и тепловой режим оксидного покрытия [74, 73]. Присутствие газа улучшает охлаждение наружной поверхности оксида. Начиная с давления несколько миллиметров становится заметным и увеличение теплопроводности самого оксида на керн вследствие наличия газа в порах. Поэтому в газоразрядных приборах часто до-

переменном токе, катодом и анодом поочередно являются спирали, покрытые окислами щелочноземельных металлов. Для увеличения термической стойкости спираль изготавливается из вольфрама, а покрытие делается оплавленным или с добавкой других окислов: например, SiO_2 , ZrO_2 , действующих спеканию и стеклованию оксида.

§ 11. Работа выхода и структура тонких пленок окислов щелочноземельных металлов

При работе оксидного покрытия происходят непрерывное испарение окислов с горячего катода и осаждение их на сетках, аноде и других частях лампы. Хорошо известно, что при напылении окислов работа выхода металлических деталей может существенно уменьшаться (см. § 9 гл. III). Это может приводить к появлению весьма нежелательных термоэмиссионных токов с сеток и даже анода, если по условиям работы лампы эти детали могут нагреваться вследствие излучения с катода или электронной бомбардировки. Появление пленок оксида на электродах меняет контактные разности потенциалов и распределение электрического поля в приборе, поэтому стабильные характеристики получаются только после некоторого старения лампы. Металлические катоды, покрытые тонкими пленками окислов щелочноземельных металлов, нашли широкое применение в технике в виде *L*-катода, а также, возможно, импрегнированного катода (см. подробнее § 13). Ясно поэтому, что изучение работы выхода металлических поверхностей с тонкими слоями окислов щелочноземельных металлов имеет большое практическое значение.

Тонкой пленкой оксида мы будем называть пленку толщиной меньше дебаевской длины экранировки в оксиде. Работа выхода металла с такой тонкой пленкой в этом случае определяется не концентрацией доноров в объеме оксида, а тем, как пленка изменяет работу выхода металлической подложки, т. е. свойствами всей системы.

Первые данные для работы выхода ряда металлов (*W*, *Mo*, *Zr*, *Ta*, *Pt*) при разной толщине пленок окислов *Ba*, *Sr*, *Ca* были получены Муром и Аллисоном [77]. Окислы наносились испарением с очень чистой платиновой нити. Толщина напыляемого слоя контролировалась

выбором определенного температурного режима испарителя при известной геометрии прибора, либо непосредственно методом радиоактивных изотопов. Перед экспериментом поверхность металла, на которую производилось

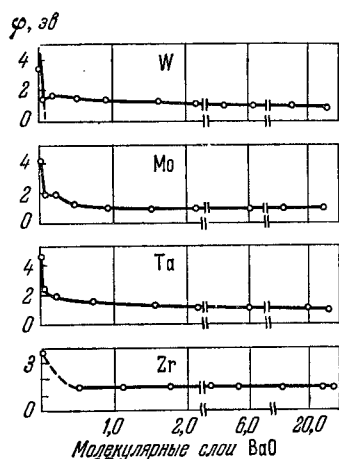


Рис. 6.51. Изменение работы выхода при напылении ВаО на металлы (обратите внимание на изменение масштаба по горизонтальной оси) [77].

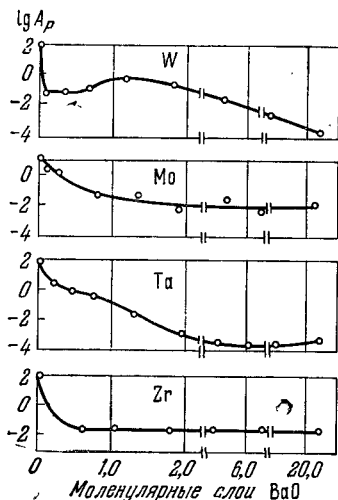


Рис. 6.52. Логарифм ричардсоновской константы A_R как функция количества ВаО (обратите внимание на изменение масштаба по горизонтальной оси) [77].

напыление, очищалась прогревом до высокой температуры, пока ее работа выхода не начинала соответствовать известным литературным данным. Работа выхода φ определялась по наклону кривых Ричардсона.

На рис. 6.51 показано изменение ричардсоновской работы выхода при напылении ВаО на вольфрам, молибден, тантал и цирконий в зависимости от количества окисла *). На рис. 6.52 показана зависимость эффективной константы A_R . Видно, что работа выхода резко изменяется при напылении первой 0,1 монослоя, а затем вплоть до 24 слоев работа выхода меняется медленно. Константа A_R

*) Измерения эмиссии производились при постоянном напряжении 135 в и расстоянии между электродами ~ 2 см.

оказывается значительно меньшей, чем для чистых металлов, что указывает на большой положительный температурный коэффициент работы выхода. Авторы утверждают, что для тонких слоев до 1 монослоя воспроизводимость данных для тока получалась хорошей, в пределах $\pm 50\%$, для более толстых слоев получался больший разброс данных. Характерные кривые Ричардсона, полученные Муром и Аллисоном в одном из их экспериментов при напылении BaO на тантал показаны на рис. 6.53.

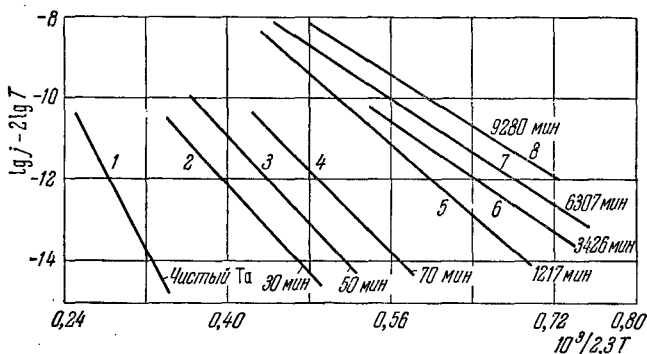


Рис. 6.53. Кривые Ричардсона при напылении BaO на Ta . Скорость напыления — один монослой за 300 мин [77].

1 — $\Phi_r = 4,14$ эв, $A_r = 50,1$; 2 — $\Phi_r = 2,33$ эв, $A_r = 0,0537$; 3 — $\Phi_r = 2,39$ эв, $A_r = 1,58$; 4 — $\Phi_r = 2,18$ эв, $A_r = 2,88$; 5 — $\Phi_r = 1,94$ эв, $A_r = 25,1$; 6 — $\Phi_r = 1,54$ эв, $A_r = 0,36$; 7 — $\Phi_r = 1,37$ эв, $A_r = 0,091$; 8 — $\Phi_r = 1,30$ эв, $A_r = 1,26$.

Наибольший ток эмиссии получается при напылении BaO и SrO на молибден и вольфрам. Экстраполяция на температуру 1000°K дает ток эмиссии $0,6\text{--}1,0$ a/cm^2 . Приблизительно такую же эмиссию дают и хорошо активированные оксидные катоды при той же температуре. Значительно меньшую эмиссию дают пленки CaO — приблизительно 10^{-5} a/cm^2 при 1000°K . Слои BaO и SrO на тантале и цирконии обладают большей работой выхода, чем на Mo и W . Еще меньшая эмиссия получилась при напылении окислов на Ni и Pt .

Однако эксперименты с измерением термоэлектронной эмиссии требуют повышения температуры. В это время мо-

жет происходить перестройка молекул в пленке окисла, в результате чего структура пленки и измеряемая работа выхода могут отличаться от тех, которые получались при попадании молекул окисла на холодный электрод. Для определения изменения работы выхода при напылении пленки на холодный электрод Мур и Аллисон измеряли контактную разность потенциалов по кривым задержки,

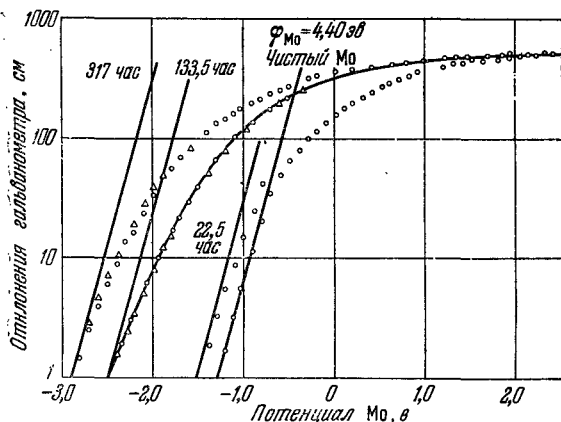


Рис. 6.54. Смещение кривых задержки при напылении SrO на Mo [77]. Электронная температура по пи рометру $1828 \pm 10^\circ \text{K}$, по наклону кривых задержки $1826 \pm 16^\circ$. i — в произвольных единицах.

когда электроны от внешнего эмиттера попадают на исследуемую поверхность. На рис. 6.54 показано смещение кривых задержки при напылении со скоростью $0,7 \cdot 10^{-3}$ моно-слоя SrO в час на молибден. В идеальном случае наклон кривых задержки определяется только температурой эмиттера электронов и не должен меняться при напылении пленок SrO и изменении работы выхода. Однако в действительности, как видно из рис. 6.54, наклон кривых задержки при напылении пленки несколько меняется. Такое уменьшение наклона (т. е. кажущееся увеличение температуры) обычно всегда наблюдается при снятии кривых задержки для сложных поверхностей в отсутствие продольного фокусирующего магнитного поля и связывается

с возможной «пятнистостью» исследуемой поверхности по работе выхода. Это ограничивает точность метода определения изменения работы выхода по кривым задержки.

Из рис. 6.54 видно, что после 133,5 час. напыления, что соответствует около 0,08 монослоя, контактная разность потенциалов изменялась на 1,2 эв. Затем с поверхности снимался ток эмиссии при 986° К в течение 5 мин. После прогрева работа выхода увеличилась всего на 0,02 эв,— соответствующие точки на кривой задержки показаны на рис. 6.54 треугольниками. Авторы отмечают, что у пленок толщиной больше монослоя при нагревании происходят более серьезные изменения работы выхода.

Для проверки того, не связана ли существенная часть наблюдаемого эффекта изменения работы выхода с восстановлением окисла на поверхности металла, Мур и Аллисон производили специальные эксперименты, в которых на исследуемую поверхность, помимо окисла, напылялось некоторое количество металлического Sr. Они пришли к выводу, что присутствие чистого металла незначительно влияет на эмиссию и КРП тонких пленок окисла.

Из своих экспериментов Мур и Аллисон делают вывод, что адсорбированные молекулы BaO, SrO и CaO обладают значительным дипольным моментом. При адсорбции молекулы сначала ориентируются таким образом, что работа выхода металлической подложки уменьшается. По мере роста концентрации адсорбированных молекул на поверхности они начинают взаимодействовать друг с другом, и часть молекул переворачивается. Если считать, что изменение работы выхода составляет 4,0 эв на монослой в начале напыления *), как для пленки BaO на W, то из экспериментальных данных можно определить дипольный момент адсорбированной молекулы BaO. Он получается равным $8 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. Непосредственные измерения дипольного момента молекулы BaO в свободном состоянии дают близкие значения [78], именно $7,955 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. Интересно сравнить полученное значение дипольного момента адсорбированной полярной молекулы на вольфраме с дипольным моментом адсорбированного щелочнозе-

*) Считается, что монослой соответствует $1,3 \cdot 10^{15}$ молекул/см², как для грани (100) кристалла BaO.

мельного металла. По данным работы [79] дипольный момент адсорбированных атомов Ва и Sr на поверхности вольфрама равен $2,26 \cdot 10^{-18}$ и $1,87 \cdot 10^{-18}$ соответственно. Если еще учесть, что щелочноземельные металлы испаряются легче, чем их окислы, то становится ясным, почему Мур и Аллисон не наблюдали влияния металла на величину работы выхода при одновременном испарении тонких пленок окислов и чистых щелочноземельных металлов на поверхность тугоплавких металлов (таких как W, Mo, Ta)*). Это, конечно, не исключает того, что при эмиссии с более толстых слоев оксида, когда толщина слоя становится больше дебаевской длины, избыток металла в окисле не может существенным образом менять положение уровня Ферми и работу выхода оксида.

Мур и Аллисон [77] не производили абсолютных измерений работы выхода пленок оксида, а использовали измерения КРП лишь для качественных выводов. Абсолютная работа выхода металла с пленкой оксида измерялась в работах [80, 81] по величине тока задержки на исследуемую поверхность. При плоской геометрии электродов ток задержки

$$j = AT^2(1 - r) \exp \left[- \frac{\Phi_a - qV}{kT} \right],$$

где V — приложенное напряжение, T — температура эмиттера, Φ_a — измеряемая работа выхода, r — коэффициент отражения электронов, который в расчетах полагается равным нулю.

Таким образом, Флорио [80] получил, что при напылении ВаО с оксидного катода на платиновом керне работа выхода Мо-анода уменьшается до 1,7 эв. Было обнаружено, что работа выхода не всегда изменяется монотонно со временем напыления. Более подробно этот немонотонный ход работы выхода исследовался в работе [81]. На рис. 6.55, заимствованном из работы [81], показано изменение со временем работы выхода вольфрамовой ленты с преимущественной ориентацией кристаллов по [100] при напылении ВаО. Кривая 1 получена при нагревании оксида сразу после разложения карбонатов. Кривая 2 получается после

*) С другой стороны, Андерсон [82] наблюдал при окислении металлического Ва уменьшение работы выхода с 2,52 до 2,20 эв.

дополнительного обезгаживания и старения оксида. Кривая 3 получается, когда одновременно с напылением к коллектору прикладывается положительный потенциал $+100$ в и на него снимается ток около 10 ма.

Из сравнения данных, полученных разными авторами, видно, что работа выхода напыляемой пленки может существенно зависеть от условий эксперимента, хотя в одних

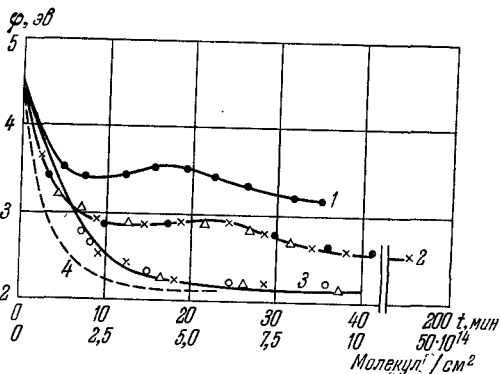


Рис. 6.55. Изменение работы выхода при напылении ВаО на чистый W [81].

1 — оксид испарялся сразу после разложения карбонатов; 2 — после обезгаживания ВаО; 3 — к вольфраму приложено напряжение $+100$ в относительно напылителя; 4 — результаты Мура и Алдисона [77].

и тех же условиях получается довольно хорошая воспроизводимость данных *). Так, Хопкинс и Росс [81] получили для толстой пленки ВаО на W работу выхода $2,80 \pm \pm 0,05$ эв. Флорио [80] для молибденовой подложки получил $\phi = 1,70$ эв **). Данные Флорио более или менее

*) Следует отметить, что в работах [80, 81] в отличие от [77] количество оксида в пленке непосредственно в эксперименте не измерялось, а вычислялось на основании данных других авторов.

***) В этой работе считается, что монослою соответствует $5 \cdot 10^{14}$ молекул/см², в отличие, например, от [77], где $\theta = 1$ при $n \sim \sim 1 \cdot 10^{15}$ молекул/см². Различие получается, так как в [77] считается, что адсорбированные молекулы располагаются перпендикулярно к поверхности, а в [100] предполагается, что молекула расположена горизонтально (или диссоциирована), так что одновременно и Ва и О находятся в контакте с поверхностью.

согласуются с результатами Мура и Аллисона [77], из которых следует, что тонкие пленки ВаО и SrO на W и Mo могут давать при 1000°K плотность тока эмиссии около $0,5 \text{ а/см}^2$. Если взять значение работы выхода из [81], то плотность тока эмиссии получилась бы всего около 1 ма/см^2 .

Работа выхода и энергия адсорбции пленок окислов щелочноземельных металлов подробно изучались в работах

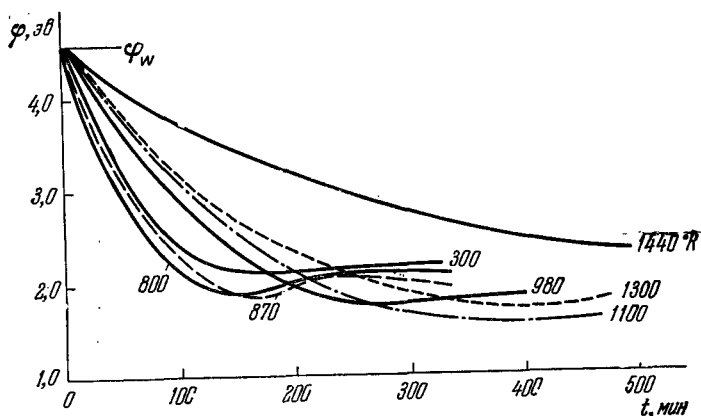


Рис. 6.56. Зависимость работы выхода ϕ системы ВаО — W от времени напыления при различных температурах подложки [94].

Моргулиса с сотрудниками [83—89] и Шульмана с сотрудниками [90—97]. Было установлено, что с толщиной слоя ВаО (временем напыления) работа выхода, измеренная по КРП, может меняться по-разному в зависимости от температуры вольфрамовой подложки, на которую производится напыление [94—97] (рис. 6.56). При температуре подложки больше 800°K кривая зависимости работы выхода становится немонотонной, появляется минимум, который по мере роста температуры подложки и увеличения скорости вторичного испарения сдвигается в область больших времен. На грани (100) монокристалла W минимума ϕ не наблюдалось. Отмечается, что при напылении на нагретую поверхность сцепление ВаО с под-

ложкой получается более прочным: при нагревании испарение такой пленки начинается при больших T . Пленка ВаО прочнее сцепляется с Мо, чем с вольфрамом.

В работе Ведула и Гаврилюка [84] получены значения энергии адсорбции для ВаО на поликристаллической поверхности вольфрама в зависимости от степени покрытия θ при $0 \leq \theta \leq 1$. Энергия связи E определялась двумя методами. Во-первых, по изотермам адсорбции, когда при постоянном давлении (скорости выпарения) определяется степень покрытия θ в зависимости от температуры подложки. Затем зависимость $\lg p$ от $1/T$ при $\theta = \text{const}$ аппроксимируется

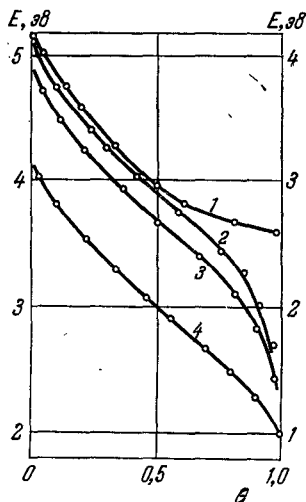
прямой, наклон которой определяется энергией адсорбции $E(\theta)$. Во-вторых, по изотермам адсорбции, когда пленка испаряется при $T = \text{const}$ и определяется изменение во времени степени покрытия $\theta(t)$ для разных T . На рис. 6.57 показана [84] полученная зависимость $E(\theta)$. Кроме того, на том же рисунке обозначена зависимость энергии адсорбции Ва на вольфраме (для двух образцов) и Cs на вольфраме по данным Лэнгмюра

Рис. 6.57. Зависимость теплоты адсорбции E от степени покрытия θ [84].

1 ~ ВаО — W, 2 ~ Ва — W,
3 ~ Ва — W, 4 ~ Cs — W (правая шкала).

[98]. Видно, что пленка ВаО устойчивее, чем пленка чистого Ва. Особенно существенное различие в теплотах адсорбции получается при малых работах выхода поверхности, когда θ приближается к единице.

Птушинский и Чуйков [85] изучали с помощью масс-спектрометра состав продуктов испарения пленки ВаО с поверхности вольфрама. При температурах ниже 1700°K в основном испаряется ВаО, а при более высоких температурах резко увеличивается диссоциация. Они обнаружили интересное явление: при медленном нагревании вольфрама $0 \leq \theta \leq 1$ скорость испарения дважды дости-



гает максимума, как будто ВаО существует в двух состояниях с разной энергией адсорбции.

Нарита [99] исследовал одновременно термо- и фотоэмиссию тонких пленок *) ВаО на Та и Мо. Он работал с двумя источниками ВаО: на активном (с добавкой Si) и пассивном никеле. Испарение производилось при температуре 1250° К. С учетом геометрии прибора, по расчетам автора, это соответствовало одному монослою в течение 7 мин. Приемник имел температуру 800° К. Было обнаружено удовлетворительное соответствие между фотоэлектрической и термоэлектронной работой выхода для тонких слоев ВаО на Мо (таблица 6.3), а также между

Таблица 6.3

Сравнение ричардсоновской и фотоэлектрической работ выхода для пленок ВаО на Мо [99]

Напыленный катод	Время испарения, мин	j_e при 845° К, a/cm^2	$A_p \frac{a}{cm^2 \text{ град}^2}$	Работа выхода	
				$\Phi_p, \text{ эв}$	$\Phi_{\text{фото}}, \text{ эв}$
Неактивированный					
I	4	$3,2 \cdot 10^{-8}$	—	—	2,15
II	6	$2,1 \cdot 10^{-7}$	4,0	2,20	2,15
III	8	$8,9 \cdot 10^{-7}$	2,7	2,09	2,10
IV	12	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	1,94	1,90
V	27	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	1,83	2,00
VI	60	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	1,85	2,00
Активированный					
I	4	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	2,00	2,00
II	6	$4,0 \cdot 10^{-6}$	2,2	1,97	1,95
III	9	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,35	1,80
IV	24	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,57	1,80
V	60	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	1,0	1,70

экспериментальной кривой частотной зависимости фотоэффекта и расчетной для металла (так называемый закон Фаулера). Для более толстых слоев наблюдалось заметное

*) См. также [99a].

отступление от теоретической частотной зависимости фотоэффекта: несмотря на увеличение порога эмиссии, при больших $h\nu$ фотоэффект для более тонких пленок оказывается больше, как будто пленка оксида задерживает фотоэлектроны. При больших временах напыления наблюдалось существенное различие в термоэлектронной эмиссии для двух источников BaO: пленка, напыленная с более активного никеля, имела меньшую работу выхода.

Более толстые слои окислов от 100 до 10 000 Å исследовались Вудсом и Райтом [100]. Окись щелочноземельного металла (BaO, SrO) испарялась с платины на активный никель (английской марки O). Затем измерялась статическая эмиссия при $T = 550^\circ \text{C}$ и импульсная при $T = 755^\circ \text{C}$ (или 860°C). Толщина слоя определялась оптическими интерференционными методами. Основные результаты работы показаны в таблице 6.4. Видно, что

Таблица 6.4

Эмиссия слоев окислов на никелевой подложке [100]

Катод	Толщина, см	j_e (после нанесения)		j_e (после активировки)	
		статический режим 550°C ма/см ²	импульсный режим 755°C а/см ²	статический режим 550°C ма/см ²	импульсный режим 755°C а/см ²
BaO пудверизация	10^{-6}	0,67	0,2	1,2	0,4
	10^{-5}	2,0	0,6	3,0	1,2
	10^{-4}	1,5	0,5	2,0	0,9
	10^{-2}	—	—	0,4	0,6
SrO пудверизация	10^{-6}	0,002	—	—	0,1 при 860°C
	10^{-5}	0,4	0,6 при 860°C	—	0,1 755°C
	10^{-4}	0,3	0,4	—	1,4 860°C
	10^{-2}	—	—	0,002	0,9 860°C 0,14 860°C
SrO на BaO	10^{-5}	0,008	0,3	9,0	3,0
(SrBa)O пудверизация	10^{-2}	—	—	4,0	3,5
BaO на SrO	10^{-5}	—	0,1	—	0,6

начиная с толщин 0,1 *мкм* пленки являются примерно такими же хорошими эмиттерами, как и оксидные покрытия, нанесенные пульверизацией. Обращает на себя внимание, что пленка SrO на BaO (до 10^{-5} см) дает наиболее высокую эмиссию, значительно большую, чем BaO поверх SrO. Авторы [100] отмечают, что эмиссия с пленок не была вполне устойчивой: сначала они несколько активировались, а затем ток падал вследствие испарения окислов *).

Эмиссия тонких пленок SrO в сильных электрических полях 10^4 — 10^5 в/см исследовалась в [102]. Наклон кривых Шоттки оказывается очень близким к теоретическому для пленок тоньше монослоя, а затем начинает увеличиваться с ростом толщины пленки. При максимальной в эксперименте толщине пленки 16 монослоев наклон Шоттки увеличивается почти в 2 раза по сравнению с теоретическим **).

Структура тонких пленок оксида на поверхности металла может определяться из опытов с дифракцией медленных электронов [103, 88]. Медленные электроны проникают в кристалл на значительно меньшую глубину по сравнению с рентгеновскими лучами, и получаемая с их помощью дифракционная картина очень чувствительна к положению адсорбированных молекул на исследуемой поверхности.

В [103] BaO испарялся на поверхность чистого никеля при помощи подогревателя из чистой Pt при температуре 1310° К. Концентрация измерялась непосредственно методом радиоактивных изотопов, а также вычислялась по известному давлению паров окиси и известной геометрии прибора. За один монослой условно принимается концентрация 10^{15} молекул на 1 см².

Эмиссия измерялась довольно точно из вольтамперной характеристики по точке пересечения экстраполированной кривой задержки и экстраполированной кривой насыщения. Затем определялись ричардсоновская работа выхода

*) В этих же условиях при напылении не с оксидного, а с импрегнированного катода получилась работа выхода приблизительно 2,12 эв. Известно [101], что с импрегнированного катода в основном испаряется металлический Ba, а не BaO.

**) Интересно отметить, что небольшие периодические отклонения в наклоне Шоттки, характерные для чистого Mo, исчезают уже при напылении $\sim 1/50$ монослоя SrO.

и ток эмиссии при температуре 1000°K . Электронно-дифракционная картина снималась при быстром охлаждении оксида до комнатной температуры. Напыление производилось многократно. Напыленные слои сгонялись с никеля продолжительным нагреванием его при 1170 или 1270°K , однако прогрев оказался недостаточным для достижения работы выхода, соответствующей чистому Ni: ричардсоновская работа выхода обычно получалась $2,6\text{--}2,7\text{ эв}$.

Из дифракционных исследований видно, что при низких температурах (450°K) пленка окисла получается аморфной. Прогрев до температуры 800°K в течение короткого времени приводит к появлению кристалликов с преимущественной ориентацией плоскости (100) параллельно поверхности металла. Дифракционные кольца ВаО получаются широкими, — это свидетельствует, что кристаллики очень малы (порядка 100 \AA или меньше) или очень несовершенны. Узкие дифракционные кольца не получаются даже при толщине пленки в 50 монослоев; однако узкие кольца могут быть получены при напылении значительно более толстых пленок. При прогреве тонких пленок до 1070°K и выше и последующем быстром охлаждении наблюдалась аморфизация пленки. Авторы [103] отмечают, что одному и тому же току эмиссии могут соответствовать разная структура и толщина пленки, так что по величине эмиссии нельзя однозначно судить о характере пленки. Поскольку дифракционные кольца кристаллов ВаО появляются при напылении всего одного монослоя молекул, следует предположить, что при температуре $\sim 800^{\circ}\text{K}$ молекулы окисла мигрируют по поверхности на довольно значительные расстояния. Однако объяснить наблюдаемое изменение работы выхода металла образованием одних кристалликов оксида невозможно, так как кристаллики должны занимать очень небольшую часть поверхности металла и не могут одни существенно изменить работу выхода, определяемую, например, из КРП. Интересно отметить, что напыление некоторого количества атомарного металла одновременно с окислом, когда испарение производилось с активного никеля, почти не меняло работу выхода по сравнению с напылением окисла с чистой платины. В [103] производилось напыление на сплав Ni с W (4,7% вольфрама). Дифракционная картина и

эмиссия получались такими же, как на чистом Ni; авторы не наблюдали образования какой-либо новой фазы (вольфраматов) на поверхности металла.

Городецкий и Мельник [88] наблюдали при напылении BaO на грань (110) монокристалла вольфрама упорядочение в расположении молекул в пленке толщиной, близкой к монослою. При прогреве пленки до 850°K молекулы BaO образовывали правильную структуру, при которой на восемь атомов грани W приходится одна молекула BaO . Переход пленки из аморфного состояния в кристаллическое не сопровождался заметным изменением работы выхода поверхности. Авторы [88] также отмечают, что рост кристалликов окисла в более толстых пленках происходит таким образом, что грань (100) большей частью параллельна поверхности металла.

В работе [104] делается попытка наблюдать кинетику адсорбции и десорбции SrO на острие вольфрама в мюллеровский эмиссионный микроскоп, где изображение получается благодаря тому, что ток автоэлектронной эмиссии с определенной точки острия попадает в определенную точку на экране. Работа выхода, измеренная из автоэлектронной эмиссии, пленки SrO , напыленной при температуре приемника 900°K , оказалась равной $1,9 \text{ эв}$. При испарении пленки работа выхода сначала возросла до $3,6\text{—}3,8 \text{ эв}$, затем уменьшилась до $2,7\text{—}2,8 \text{ эв}$, а затем снова увеличилась до значения, соответствующего чистому вольфраму. Одновременно наблюдались воспроизводимые изменения картины на экране, которые, однако, не удается однозначно интерпретировать.

Остановимся немного подробнее на одном из практических вопросов, связанных с эмиссией тонких адсорбированных слоев в электронных лампах — термотоках сеток. В процессе работы лампы сетки быстро покрываются слоем оксида и свободного металла Ba, Sr, получающегося при восстановлении оксида активными присадками. У работающей лампы управляющая сетка греется в основном излучением с катода, а экранные сетки — еще и электрогной бомбардировкой. Появление термотоков, изменение их величины в течение срока службы могут изменить режим работы лампы в схеме. Первоначально многие считали, что уменьшение работы выхода сеток связано

в основном с адсорбцией свободного Ва. Однако специальные эксперименты [105] показали, что при напылении ВаО получаются значительно большие токи эмиссии при одинаковой температуре, чем при адсорбции металлического Ва. По мере роста слоя ВаО эмиссия растет непрерывно вплоть до толщины слоя 10^{-5} см (по интерференционным кольцам), т. е. толщины порядка дебаевской

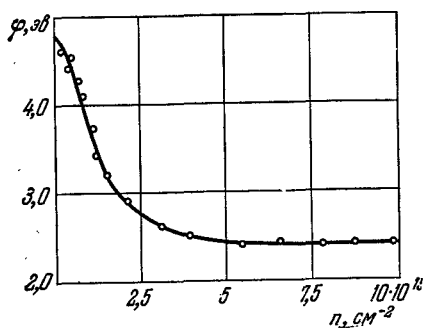


Рис. 6.58. Изменение работы выхода при напылении Ва на Au [89].

Для уменьшения термотоков применяется покрытие сеток металлическим золотом. Работа выхода пленок Ва и ВаО на золоте измерялась в работе [89]. На рис. 6.58 показана зависимость работы выхода (определенной по контактной разности потенциалов) пленки Ва на золоте от поверхностной концентрации Ва. На рис. 6.59 показано, как меняется работа выхода золота при напылении пленки ВаО — кривая 1. Последующий прогрев металла с адсорбированным слоем приводит к дальнейшему уменьшению работы выхода (кривые 2, 3, 4), которая, однако, остается значительно большей, чем для пленок ВаО на W или Mo.

Для экранных сеток, которые часто нагреваются до более высокой температуры, чем управляющая сетка, применение золота в ряде случаев является нежелательным: золото при испарении может отравлять катод,

*) В [105] наблюдалось уменьшение работы выхода сеток с адсорбированными слоями, аналогичное активации оксидных катодов при нагреве или отборе тока.

длины, когда оксид правильнее рассматривать не как адсорбированный слой на металлической подложке, а как самостоятельную полупроводниковую фазу*). Результаты этих специальных экспериментов [105] хорошо коррелируют с наблюдаемым обычно на практике непрерывным ростом термотоков в процессе эксплуатации ламп.

кроме того, оно уменьшает охлаждение сетки излучением. В этом случае рекомендуется изготавливать сетки из титана [106], обладающего низкой эмиссией при адсорбции Ва и ВаО и не дающего при химических реакциях с пленками вредных продуктов, отравляющих катод. Предлагается также покрывать сетки углеродом [89] для увеличения охлаждения излучением.

§ 12. Работа выхода пленок Ва и Sr на металлах

При рассмотрении вопроса о термоэлектронной активности оксидного катода очень много внимания уделяется роли свободных Ва и Sr, образующихся при химической реакции с керном (Ni) или примесями в керне (W), углеродом биндера или остаточными газами лампы. Многие исследователи склонны рассматривать распределительные катоды (*L*-катод, импрегнированный и др.) как пленочные бариевые катоды, отводя оксиду в них только роль резервуара, где барий сохраняется в связанном виде до того, как он восстановится, чтобы дополнить убыль вследствие испарения Ва с эмиттирующей поверхности. В настоящем разделе мы рассмотрим пленки Ва и Sr на металле, их влияние на работу выхода ОК будет обсуждаться в гл. IX.

Первые данные по адсорбции Ва на поликристаллическом W были получены Беккером [107] *). Абсолютное количество адсорбированного Ва тогда было трудно измерить, и степень покрытия θ измерялась в относительных

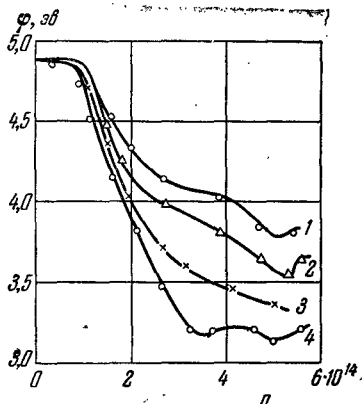


Рис. 6.59. Изменение работы выхода при напылении ВаО на Au [89]:

1 — до прогрева, 2 — 13 мин при 500° С, 3 — 3 сек при 900° С, 4 — 12 мин при 750° С.

*) Как показывают электронно-графические исследования, при напылении бария в недостаточно хорошем вакууме ($p \sim 10^{-7}$ тор) на поверхности быстро образуется ВаО [107a].

единицах: по отношению к θ_{\min} , при котором работа выхода минимальна (рис. 6.60). Де-Бур [108], исходя из того, что при малых степенях покрытия адсорбированный Ва является двухзарядным ионом, получил, что в минимуме работы выхода га поверхности адсорбируется $\sim 1 \cdot 10^{14}$ атом./см². Это приблизительно на порядок меньше, чем может находиться атомов (ионов) на 1 см² поверхности, если исходить из атомных (ионных) радиусов. В настоящее время считают, что минимальная работа выхода получается, когда степень покрытия равна или близка монослою [87]. Таким образом, вряд ли Ва на поверхности вольфрама правильно рассматривать даже как однозарядный ион.

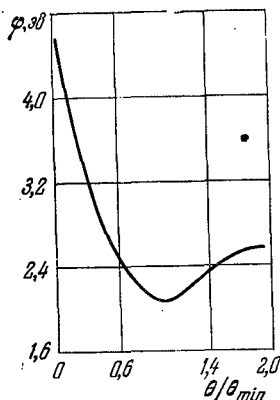


Рис. 6.60. Работа выхода W, покрытого пленкой Ва [107].

Мур и Аллисон [79] более подробно исследовали адсорбцию Ва и Sr на вольфраме. Источником металлического Sr была накаленная вольфрамовая нить, покрытая SrO. Свободный Ва получался при прокаливании ВаВеО₂ с порошком титана на молибденовой нити *).

В качестве приемника использовались прокатанные вольфрамовые ленты. Специальные исследования показали, что лента имеет более однородную поверхность, чем проволока, с преимущественной ориентацией кристаллов в направлении [100]. Эксперименты проводились в очень чистых вакуумных условиях при давлении 10^{-12} — 10^{-14} мм рт.ст. для химически активных газов. Концентрация напыленного Sr определялась радиохимическими методами по Sr⁹⁰. Считалось, что минимальная работа выхода соответствует монослою, и концентрация Ва и Sr в монослое одинакова. Работа выхода определялась по температуре, необходимой для получения небольшого фиксированного значения тока эмиссии (обычно $5,1 \cdot 10^{-8}$ а/см²). Для

*) Специальные эксперименты показали, что концентрация молекул окисла в продуктах сублимации равна $\sim 0,3\%$.

определения величины константы A_p строились прямые Ричардсона. В среднем A_p оказалось равным $\sim 60 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$, хотя в некоторых измерениях получались значительно меньшие значения (около $1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$). Значительный разброс значений A_p авторы [79] связывают с погрешностями в измерении температуры, во избежание десорбции приходилось интервал температуры ограничить 100 град. В работе [79] приводятся непосредственно значения температуры и плотности тока эмиссии, однако для удобства мы пересчитывали графики в значения $\varphi(\theta)$, причем во избежание недоразумений считали $A = 120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$ *). Концентрация адсорбированных атомов Sr, соответствующая монослою (минимуму потенциала), оказалась равной $4,89 (\pm 0,13) \cdot 10^{14} \text{ 1/см}^2$, независимо от того, измерялась она в процессе напыления или десорбции Sr. Близкая концентрация ($5,03 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) получается, если предположить, что в монослой адсорбированные атомы Sr образуют правильную структуру на грани (100) кристалла W (рис. 6.61).

Зависимость $\varphi(\theta)$ (рис. 6.62) при степенях покрытия, не равных монослою, также получилась универсальной, не зависящей от температуры приемника и предыстории образца. Небольшой разброс экспериментальных данных авторы склонны объяснить различием в структуре поверхности образцов. Экстраполированная на 1000° K эмиссия монослоя Ва равна приблизительно 3 ма/см^2 ($\varphi = 1,96 \text{ эв}$ и $A = 25 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$), монослоя Sr — приблизительно $0,17 \text{ ма/см}^2$ ($\varphi = 2,3 \text{ эв}$ и $A = 66 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$). Отсюда следует, что максимальная эмиссия пленочного катода Ва на W при 1000° K на два порядка меньше, чем эмиссия хорошо проактивированного покрытия оксидного катода, если даже не учитывать увеличения эмиттирующей поверхности оксида. Дипольный момент адсорбированного атома Ва, вычисленный по изменению работы выхода, получается равным $1,27 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ при $\theta = 1$ и

*) Впрочем, Райт [109] высказывает предположение, что квантовомеханический коэффициент отражения электронов r у поверхности с адсорбированными атомами должен быть меньше, чем у чистого металла, вследствие более сложного (и немонотонного) изменения потенциальной энергии в зависимости от расстояния до поверхности.

$2,26 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ при $\theta = 0,25$. Это значительно меньше, чем у молекулы ВаО, и соответствует смещению двух валентных электронов Ва на расстояние $\sim 0,25 \text{ \AA}$ *). Поэтому Мур и Аллисон [79] считают, что адсорбированный атом Ва правильнее рассматривать как поляризованный нейтральный атом, а не как ион [110, 111].

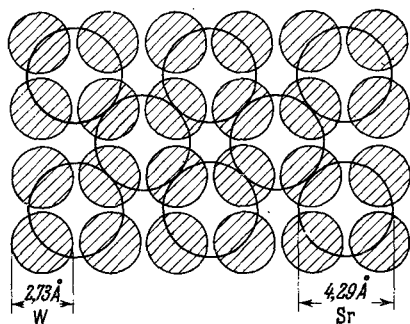


Рис. 6.61. Адсорбированные атомы Sr на грани (100) кристалла W [79].

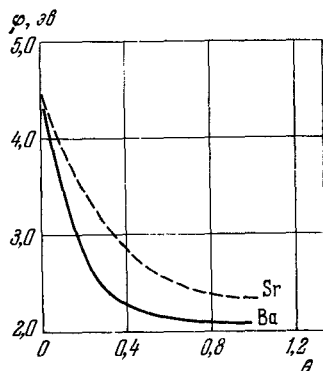


Рис. 6.62. Работа выхода пленок Sr и Ва на вольфраме [79].

Для определения теплоты адсорбции в [79] измерялось изменение степени покрытия θ в зависимости от времени прокаливания W-ленты при температурах $900\text{--}1150^\circ \text{K}$. Для одной и той же подложки кривые при разных температурах хорошо совмещались изменением масштаба времени, как видно из рис. 6.63 **). Если считать, что основная температурная зависимость скорости десорбции определяется энергией активации десорбции $\lambda(\theta)$, то можно написать

$$\frac{d\theta}{dt} = -f(\theta) \exp \left[-\frac{E(\theta)}{kT} \right]. \quad (6.12.1)$$

*) Радиусы атомов Ва и Sr в твердом металле равны $2,175 \text{ \AA}$ и $2,145 \text{ \AA}$ соответственно.

***) Для разных лепт кривые адсорбции не получаются вполне совместимыми.

Из (6.12.1) следует, что кривые $\theta(t)$ при разных температурах можно совместить, если считать, что теплота десорбции E не зависит от степени покрытия θ , и все изменение

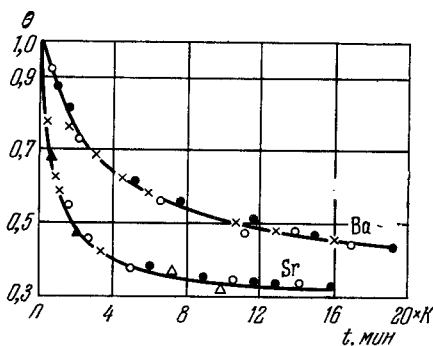


Рис. 6.63. Изменение степени покрытия при десорбции Ва и Sr с вольфрама. Кривые для разных температур совпадают при изменении масштаба времени, как указано в таблице [79]:

Адсорбент	N	$T, ^\circ\text{K}$	Масштаб времени K
Ba	● 9	1100	4
	○ 10	1100	4
	× 12	1000	196
Sr	○ 18	1100	1
	● 19	1100	1
	× 21	1000	40
	▲ 20	1100	1
	△ 20	1000	40

скорости десорбции (рис. 6.63) отнести за счет предэкспоненциального множителя $f(\theta)$, который нужно считать в этом случае быстро растущей функцией θ . Если аппроксимировать $f(\theta)$ степенной функцией

$$f(\theta) = k\theta^p, \quad (6.12.2)$$

то расчетные кривые совпадают с экспериментальными при p , лежащем между 4 и 5. Для E в этом случае получаются следующие значения: $E = 80-86$ ккал/моль для Ва на W и $E = 75-82$ ккал/моль для Sr на W^*). Для сравнения приведем данные относительно теплоты адсорбции Cs на W [98]: $E = 65$ ккал/моль при $\theta = 0$ и $E = 45$ ккал/моль при $\theta = 0,67$.

Однако экспериментальные кривые десорбции, снятые в довольно узком интервале температур, допускают и другие интерпретации. Можно, например, считать, что предэкспоненциальная функция $f(\theta)$ пропорциональна θ , а теплота адсорбции меняется со степенью заполнения θ приблизительно по линейному закону

$$E(\theta) = E_0 - E'\theta. \quad (6.12.3)$$

Для одной из лент получилось, например, для Sr $E_0 = 3,56$ эв и $E' = 0,88$ эв и для Ва $E_0 = 3,68$ эв и $E' = 0,52$ эв. Для другой ленты лучшее совпадение с экспериментальными данными получается при $E_0 = 3,39$ эв и $E' = 0,52$ эв для Sr.

Такой разброс экспериментальных данных для разных образцов не является удивительным, если принять во внимание их поликристалличность и поэтому возможность разного состояния поверхности. Некоторые данные для адсорбции Ва на отдельных гранях монокристалла вольфрама приводятся в работе Азизова и Шуппе [112]. В их работе источник бария не градуировался в абсолютных единицах. Напыление включалось при нагревом катоде и измерялся ток эмиссии в зависимости от времени. В отличие от предыдущих исследований, в [112] на чистых поверхностях не обнаружен максимум эмиссии при покрытии, равном монослою: работа выхода монотонно уменьшалась до значения $2,3 \pm 0,1$ эв для граней (110), (112), (100) и (111). Теплота адсорбции Ва определялась по времени, в течение которого происходит изменение тока от I_1 до I_2 при двух температурах T_1 и T_2 , причем I_1 брался близким к току насыщения, а I_2 — при покрытии около $2/3$ оптимального. Энергия адсорбции получилась очень разной для разной кристаллографической ориентации

*) Напомним, что 1 эв = $22,3$ ккал/моль.

поверхности:

$$E_{(110)} = 2,33 \pm 0,05 \text{ эв}, \quad E_{(112)} = 4,72 \pm 0,05 \text{ эв}, \\ E_{(100)} = 5,28 \pm 0,05 \text{ эв} \text{ и } E_{(111)} = 4,42 \pm 0,005 \text{ эв}^*).$$

Известно, что смешанные окислы могут обладать более высокой эмиссией, чем чистый ВаО. В [113] изучалась эмиссия смеси Ва и Са на вольфраме. Оказалось, что кривая имеет минимум при содержании Са около 25% в монослое. По сравнению с чистым Ва работа выхода при этом уменьшается на $\sim 0,05$ эв.

§ 13. Распределительные катоды

Под названием распределительные (dispenser) катоды в настоящее время объединяют большое количество катодов. Все они являются многофазными системами, состоящими из металлической матрицы, в порах и на поверхности которой находится «активное вещество» на основе окислов щелочноземельных металлов, особенно ВаО.

По сравнению с оксидными катодами распределительные катоды имеют меньшее поперечное активное сопротивление, большую тепловую устойчивость, меньше боятся анодного отравления, ионной бомбардировки, остаточных газов и механических ускорений. Они нашли широкое применение в тех случаях, когда нужно иметь большие плотности тока в непрерывном режиме, например, в лучевых лампах СВЧ. Однако распределительные катоды сложнее в изготовлении и дороже, чем оксидные, требуют более длительной обработки и тренировки. Распределительные катоды имеют высокую рабочую температуру (по сравнению с обычными оксидными катодами) -- это

*) Работа выхода ϕ этих граней в вакууме равна $\phi_{(110)} = 5,40 \pm 0,05$ эв, $\phi_{(112)} = 4,80 \pm 0,05$ эв, $\phi_{(100)} = 4,55 \pm 0,05$ эв и $\phi_{(111)} = 4,42 \pm 0,03$ эв. Интересно отметить, что, в отличие от адсорбции Cs, где E растет с увеличением ϕ , здесь отсутствует корреляция между вакуумной работой выхода и энергией адсорбции разных граней. Это показывает, что силы адсорбции не имеют ионного характера. С другой стороны, наибольшая энергия адсорбции при степени покрытия, близкой к монослою, получается на грани (100), где адсорбированные атомы Ва, видимо, образуют на поверхности правильную структуру (рис. 6.61).

предъявляет более жесткие требования к подогревателям и распылению материалов.

Хотя все распределительные катоды имеют почти одинаковую работу выхода, природа эмиттирующего слоя у разных типов катода, видимо, неодинаковая. Наряду со слоями обычных окислов щелочноземельных металлов применяются и более сложные окислы, содержащие Al и Si, а также и чисто пленочные катоды, представляющие

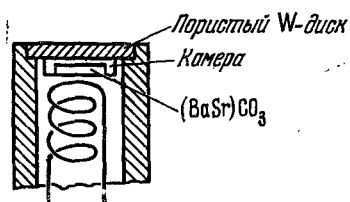


Рис. 6.64. Устройство *L*-катода.

и свойств эмиттирующей поверхности, относительно природы которой в литературе можно встретить разные точки зрения.

Основными типами распределительных катодов являются [65, 114] *L*-катоды, импрегнированные (пропитанные) алюминатные катоды и оксидные катоды с никелевой матрицей. *L*-катод был предложен впервые Леммерсом [115]. Для *L*-катодов характерно, что запас активного вещества находится в закрытой камере (рис. 6.64). Одна из стенок камеры сделана в виде металлической губки, наружная сторона которой является эмиттирующей поверхностью катода. Потери активирующего вещества с эмиттирующей поверхности пополняются диффузией через губку. Губка делается обычно из вольфрама или сплава вольфрама с молибденом, так как она не должна спекаться при рабочих температурах катода в течение всего срока службы*). Камера и боковые стенки катода изготавливаются из молибдена. В камеру закладывается обычно карбонат BaCO₃ или (BaSr)CO₃ (иногда с восстановителем Si). Некоторые авторы предлагают камеру заполнять металлом, например сплавами BaBe или BaAl [116, 117].

*) В [172] отмечается, что покрытие W-губки тонким слоем осмия, рения или иридия увеличивает эмиссию *L*-катода до 10 раз при 800° С.

На рис. 6.65 показаны [118] эмиссионные характеристики (в координатах Шоттки) L -катода с карбонатом бария и вольфрамовым диском пористостью 17%. При высоких температурах измерения производились в импульсном режиме, при более низких (до значений плотности токов $j = 2 \text{ а/см}^2$) — в статическом. Импульсные и статические характеристики хорошо согласуются между собой*). Работа выхода (при $A = 120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$) получилась равной $\phi = 1,68 + 3,24 \cdot 10^{-4} T (\text{эв})$, что соответствует $A_p \sim 2,5 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$ (по прямой Ричардсона). Угол наклона кривых Шоттки (до полей $3 \cdot 10^4 \text{ в/см}$) получился больше теоретического в среднем в 1,42 раза. При увеличении пористости диска до 27% угол наклона кривых Шоттки стал больше теоретического в 1,95 раза, а при тщательной полировке поверхности диска равнялся 1,19 теоретического. Таким образом, аномальность эффекта Шоттки L -катодов в основном определяется шероховатостью их поверхности.

Так как срок службы в значительной мере зависит от скорости испарения активного вещества с катода, то этому вопросу посвящено большое количество работ [101, 118, 120—123]. Эти же работы являются основными достоверными экспериментальными данными, которые используются для выяснения механизма работы катода.

Оказалось, что основными продуктами испарения с L -катода являются свободный Ва и ВаО примерно в одинаковом количестве [118]. Скорость испарения довольно сильно уменьшается при уменьшении пористости вольфрамового диска и увеличении его толщины. Добавление карбоната Sr к ВаСО₃ в камере почти не влияет на эмиссию, но приводит к значительному (15—20 раз) уменьшению скорости испарения Ва с катода.

*) В некоторых случаях при загрязнении анода статическая эмиссия оказывается несколько меньше импульсной [119].

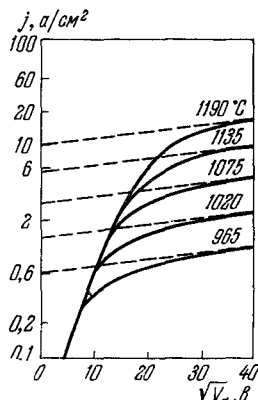


Рис. 6.65. Прямые Шоттки для L -катода [118].

Вначале высказывалось мнение, что эмиттирующая поверхность L -катода представляет собой пленку бария (приблизительно монослой), адсорбированную на поверхности вольфрама. Однако это противоречило двум экспериментально установленным фактам: во-первых, L -катод дает при одинаковой температуре эмиссию в несколько раз большую, чем Ва на W [124], при оптимальном покрытии; во-вторых, скорость испарения бария с L -катода существенно меньше, чем с монослоя Ва на W. Для сравнения на рис. 6.66 показаны скорость испарения Ва с W-ленты при $\theta = 1$ и $\theta = 0,5$ по данным [79] и скорость испарения Ва (вместе с ВаО) с L -катода, измеренная по максимуму тока эмиссии (метод Беккера) с вольфрамовой проволочки, расположенной против катода [121]*). На рис. 6.66 показана также скорость испарения кристаллического ВаО. Если бы на поверхности L -катода была пленка хотя бы в несколько молекулярных слоев ВаО, эта кривая соответствовала бы скорости испарения Ва с L -катода**).

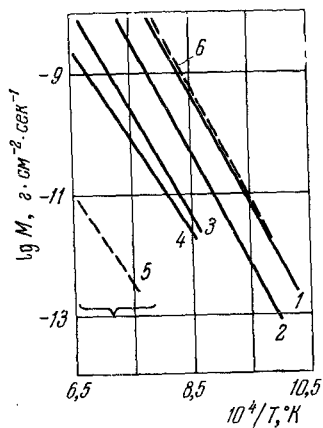


Рис. 6.66. Сравнение скоростей испарения Ва с L -катодов и Ва с чистого W [124]:

1 и 2 — испарение Ва с чистого W при $\theta = 1$ и $0,5$ соответственно; 3, 4 — испарение с обычных L -катодов; 5 — испарение со слоя, содержащего O_2 ; ~ — область рабочих температур; 6 — скорость испарения кристаллов ВаО.

Из кривых на рис. 6.66 следует, что в случае L -катода эмиттером является адсорбированная пленка бария и кислорода на вольфраме. Такие слои меньше изучены, чем Ва или ВаО на вольфраме, причем от ВаО они отличаются

*) Авторы специально градуировали установку, измерив химическим путем общее количество бария, напыленного на колбу в течение значительного промежутка времени. Данные [121] очень хорошо согласуются с [118].

**) Из рис. 6.66 становится ясно, почему нарушение герметичности спая вольфрамового диска с корпусом приводит к очень быстрому исчезновению ВаО в камере L -катода.

тем, что в пленке не обязательно должно соблюдаться то же стехиометрическое соотношение между барьером и кислородом, что в молекуле (или кристалле BaO). Еще Лэнгмюр обратил внимание на исключительную устойчивость адсорбированного слоя кислорода на вольфраме [108]. Он же показал, что при адсорбции Cs на окисленном вольфраме получается более устойчивое покрытие и с меньшей работой выхода, чем на чистом вольфраме. Термоэлектронная эмиссия адсорбированных слоев Ва на окисленном W и Mo изучалась в [79, 123, 125]. На рис. 6.67 из [125] показана интересная зависимость от температуры тока эмиссии с вольфрама при разных давлениях кислорода и постоянной скорости напыления Ва. В [87] показано, что адсорбированные атомы Ва на окисленной поверхности вольфрама могут в некоторых случаях удерживаться даже сильнее, чем молекулы BaO на чистой поверхности вольфрама.

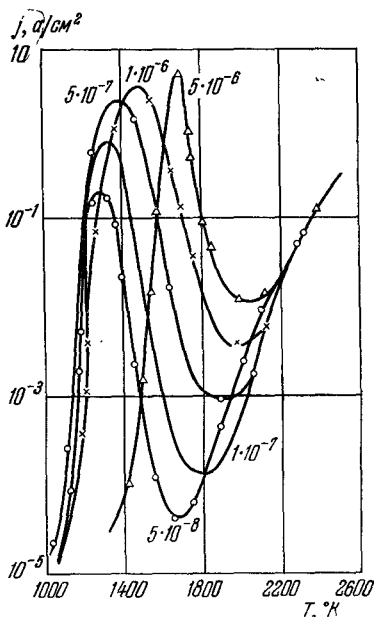


Рис. 6.67. Зависимость термоэмиссии W от температуры при разных давлениях O_2 в мм рт. ст. (скорость напыления Ва постоянна) [125].

Аналогичным образом при адсорбции Ва на чистом молибдене [123] эмиссия при 1020°C получается сравнительно небольшой (рис. 6.68, кривая 3). Наибольшая эмиссия получается, когда поверхность Mo хорошо сохраняла окисную пленку (кривая 1); после прокаливании в течение 225 час. при температуре 1250°C эмиссия заметно уменьшилась (кривая 2). По-другому ведет себя Mo при напылении на него продуктов испарения с L-катада, которые содержат Ва и BaO приблизительно в одинаковом

количестве (рис. 6.69). В этом случае эмиссия растет по мере обезгаживания, так что предварительное окисление

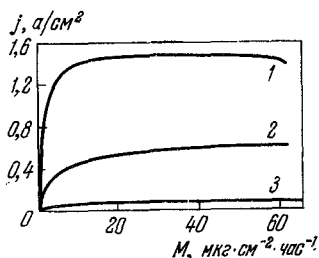


Рис. 6.68. Плотность тока эмиссии с Mo, покрытого O_2 , при 1020°C , в зависимости от скорости напыления чистого Ва [123]:

1 — после прогрева 50 час. при 1250°C ; 2 — после прогрева 225 час. при 1250°C ; 3 — кривая для чистого Mo.

дительно показанным, что L -катод является пленочным катодом, у которого поверхность тугоплавкого металла

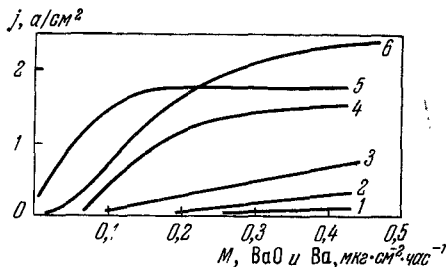


Рис. 6.69. Плотность тока эмиссии с Mo, покрытого O_2 , при 1020°C , в зависимости от скорости напыления Ва + ВаО для различного времени обезгаживания при 1250°C [123]:

1 — 22 час.; 2 — 50 час.; 3 — 140 час.; 4 — 225 час.; 5 — 345 час.; 6 — 510 час.

покрыта пленкой бария и кислорода. При этом ввиду насыщенного характера валентных сил, видимо, пленка имеет состав, близкий к стехиометрии ВаО. Окись бария

Мо представляется ненужным и даже вредным. Кроме того, при напылении ВаО вместе с Ва равновесное значение тока эмиссии достигается при значительно меньших скоростях напыления, близких к скорости испарения с L -катода при одинаковой температуре (рис. 6.66). Из рис. 6.57 создается впечатление, что барий, поступающий на поверхность в виде молекул ВаО, адсорбируется лучше и эффективнее снижает работу выхода, чем атомный Ва.

Таким образом, в настоящее время можно считать убс-

из камеры, где поддерживается достаточно высокое давление ВаО, диффундирует через пористый вольфрам *) и частично восстанавливается при этом. Выходя из пор на открытую поверхность губки, Ва и ВаО испаряются не сразу и успевают мигрировать по поверхности на довольно большое расстояние, так что на всей наружной поверхности образуется более или менее однородное покрытие **).

Расстояние миграции продуктов испарения *L*-катода (ВаО, Ва) на вольфраме и молибдене измерялось в ряде работ [118, 123]. Напыление производилось на ленту с прорезью с одной стороны, а эмиссия измерялась с другой стороны. По величине эмиттирующей поверхности можно судить о расстоянии миграции, а по времени установления эмиссии — о времени жизни адсорбированных атомов (или адсорбированных молекул). Определенное таким образом расстояние оказалось равным нескольким десятым миллиметра, а время установления измерялось часами.

Дружинин [126] с помощью эмиссионного микроскопа установил, что при миграции Ва на поверхностях W, Mo и Re, содержащих адсорбированный кислород, не получается плавного спада эмиссии при удалении от отверстия. Имеется хорошо эмиттирующая область у самого отверстия, окруженная широким темным кольцом с большой работой выхода, затем следует тонкое светящееся кольцо и, наконец, темная область, куда Ва не доходит. Расстояние миграции и эмиссия на вольфраме заметно больше, чем на Mo. Значительно большие токи эмиссии, чем для чистого Ва, получались при напылении смеси Ва и ВаО (с импрегнированного катода). В этом случае давали заметную эмиссию и темные области внутри светящегося кольца.

*) Поверхность пор должна быть сильно окислена CO_2 , выделяющимся при разложении карбоната. Температуры, применяющиеся при обработке *L*-катода, слишком низки, чтобы обезгазить даже поверхность ленты вольфрама, а тем более довольно плотную губку.

***) Металлокапиллярные катоды, у которых в камере находится металлический барий, а не ВаО, видимо, имеют такую же эмиттирующую поверхность, как *L*-катод, так как в губке находится всегда достаточный запас кислорода.

В некоторых работах (исследования в эмиссионном микроскопе) [127] делается вывод о значительной неоднородности эмиттирующей поверхности L -катодов по работе выхода, хотя в других работах наблюдается равномерная эмиссия у хорошо проактивированных катодов [128, 173]. В [128] работа выхода холодного L -катада определялась по величине тока задержки на катод электронов от постороннего источника с известной температурой. Через некоторое время после активации катода температура по наклону прямых задержки совпадала с температурой источника электронов, что уже само по себе свидетельствует об однородности поверхности по работе выхода. Хорошее количественное совпадение величины работы выхода, измеренной при низких температурах по контактной разности потенциалов, с экстраполированным значением работы выхода из тока эмиссии является убедительным доказательством, что в создании тока эмиссии участвуют не отдельные центры с малой работой выхода, а вся поверхность катода.

В ряде работ [118, 120] особая роль при изучении L -катодов отводится образованию вольфраматов бария разного состава. Хотя образование вольфраматов в ряде случаев подтверждается методами рентгеноструктурного анализа, видимо, нет пока достаточных экспериментальных оснований отводить им особую роль в эмиссионной способности катода.

Несмотря на несомненные достоинства, L -катоде присущ и ряд недостатков [65, 114]. Важнейшим из них является длительное время разложения карбонатов и обезгаживания. Этот процесс весьма критичен к температуре; ускорение его приводит к нежелательному глубокому окислению вольфрамовой губки. Очень важно, как уже отмечалось, иметь вакуумно-плотный слой между пористым диском и молибденовым стаканом.

Перечисленные недостатки L -катада стимулировали разработку другого типа распределительных катодов — алюминатно-бариевых катодов. Алюминатами называются разные соединения BaO и Al_2O_3 . Среди них известны смешанные окислы $3BaO \cdot Al_2O_3$ (основной алюминат) и $BaO \cdot Al_2O_3$ (нормальный алюминат) с теплотами образования [129] 45 и 24 ккал/моль. В работе [130] определены

точки плавления систем от чистого BaO до нормального алюмината $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; при этом оказалось, что наименьшую температуру плавления имеет эвтектика $2,5 \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ *).

Алюминаты получают [131] прокаливанием смеси карбонатов с Al_2O_3 . Катоды изготавливаются либо прессованием алюмината совместно с порошком вольфрама

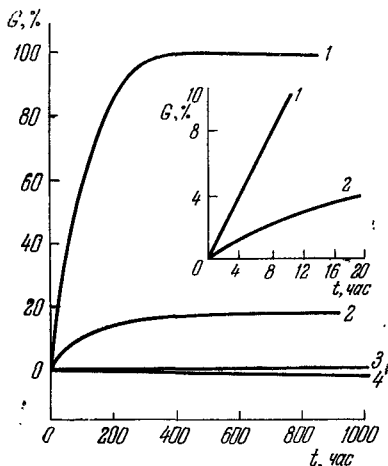


Рис. 6.70. Количество (G) BaO , превратившегося в гидроокись при воздействии воздуха (45% относительной влажности при 20°C), для разных катодных смесей [131]:

1 — порошок BaO ; 2 — порошок основного алюмината; 3 — основной алюминат бария плавненный; 4 — спеченный катод.

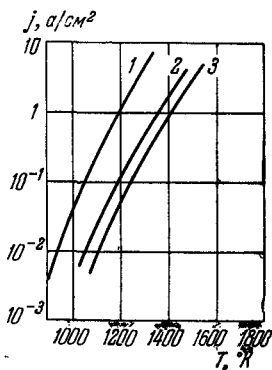


Рис. 6.71. Термоэлектронная эмиссия в статическом режиме импрегнированного катода с наполнителем из алюмината Ва в зависимости от T_K [131a].

1 — $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{CaO}$;

2 — $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{SrO}$;

3 — чистый $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

(или лучше сплава $\text{W}-\text{Mo}$) либо пропитыванием (импрегнированием) вольфрамовой губки при погружении ее в расплав алюмината (желательно в атмосфере водорода). Прессованный алюминатный катод затем прокаливается [131] при температуре выше плавления алюмината, так

* Имеется также эвтектика $3,7\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, которую можно представить как $0,4\text{BaO} + 0,6(3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ [129].

что по составу и структуре он не должен отличаться от импрегнированного.

Алюминаты удобней, чем карбонаты, так как они при обработке не выделяют большого количества газов, богатых кислородом. Поэтому обработка и активирование алюминатных катодов происходят значительно быстрее, чем *L*-катодов. Алюминаты менее гигроскопичны, чем BaO , а спеченные готовые катоды хорошо сохраняются на воздухе. На рис. 6.70 [76] показано количество гидроокиси бария (в процентах к общему количеству BaO), образующейся при воздействии влажного воздуха в случае порошка BaO (кривая 1), порошка и плавленой таблетки основного алюмината (кривые 2 и 3) и готового алюминатного катода (кривая 4).

Значительное увеличение эмиссии при одновременном уменьшении скорости испарения получается при добавлении CaO к бариевым алюминатам. На рис. 6.71 показана для импрегнированного катода зависимость от температуры статического тока эмиссии*), экстраполированного на нулевое напряжение, для основного алюмината $3BaO \cdot Al_2O_3$, чистого и с добавкой $\frac{1}{2} SrO$ или $\frac{1}{2} CaO$. Полная работа выхода ($A = 120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$) для катода с CaO при 1410° К составляла $2,09 \text{ эв}$, а $d\varphi/dT = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ эв/град}$ (по другим данным [65] ричардсоновская работа выхода получается равной $1,67 \text{ эв}$ при $A_p = 2,5 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$). Насыщение тока на эмиссионных характеристиках выражено довольно четко, но угол наклона прямых Шоттки получается больше теоретического в 2,3 раза [129a] (у *L*-катода при той же пористости губки в 1,4 раза). При больших полях ($\mathcal{E} > 10^4 \text{ в/см}$) достигается область нормального эффекта Шоттки [129b]. Помимо алюминатов, хорошую термоэлектронную эмиссию дают силикатные катоды, например, $3BaO \cdot SiO_2$ (еще лучше с добавкой $\frac{1}{2} CaO$).

По вопросу о том, чем в действительности является эмиттирующая поверхность импрегнированных катодов, нет единой точки зрения. Некоторые авторы [65] считают, что часть электронов эмиттируется окончаниями пор, за-

*) Импульсная и статическая эмиссии импрегнированных катодов обычно мало различаются между собой [121, 131].

полупроводников алюминатом, другие — поверхностью вольфрама, покрытой адсорбированной пленкой BaO .

Поскольку энергия адсорбции BaO на вольфраме для пленки тошнее монослоя существенно больше, чем энергия связи в кристалле алюмината, молекулы BaO будут переходить с алюмината на вольфрам и мигрировать по поверхности вольфрама. Расстояние миграции при рабочих температурах катода получается значительно большим, чем размеры кристалликов вольфрама или расстояния между порами, поэтому вся открытая поверхность металлической губки должна быть покрыта слоем оксида. Отсюда делается вывод, что импрегнированный катод хотя бы частично является пленочным катодом. Свободный барий, получающийся при восстановлении BaO вольфрамом, должен нейтрализовать избыточный кислород в губке и остаточных газах.

Важные результаты были получены при электронно-микроскопическом исследовании импрегнированных катодов [132—135, 126], особенно при помощи специального сканирующего микроскопа. В этом микроскопе [136] хорошо сфокусированный электронный луч движется по исследуемой поверхности. Электроны, вылетающие с поверхности, собираются коллектором, сигнал усиливается и подается на управляющий электрод кинескопа, луч которого движется синхронно с пятном на исследуемой поверхности. Контрастность изображения получается благодаря изменению коэффициента вторичной эмиссии или благодаря изменению количества отраженных электронов вследствие шероховатости поверхности. При небольших энергиях электронов коэффициент вторичной эмиссии невелик. Поэтому контрастность получается в основном благодаря рельефу исследуемой поверхности. Изображение на экране сканирующего микроскопа во многих отношениях должно напоминать оптическое изображение объекта с яркими выступами и темными впадинами. Имеется возможность восстановить рельеф поверхности более точно, рассматривая ее при разных углах падения сканирующего луча. При этом поверхностные пленки не играют никакой роли, так как электроны проходят внутрь объекта на заметную глубину. Таким образом, изображение, получаемое на сканирующем электронном микроскопе,

во многих отношениях дополняет картину, наблюдаемую с помощью обычного эмиссионного микроскопа.

В сканирующий микроскоп хорошо видно [134], что при первичном нагревании импрегнированного катода из пор в вольфрамовой губке, заполненных алюминатом, выходит оксид и расплывается по поверхности довольно неровным слоем со средней толщиной около 5 *мкм*. Процесс распространения пленки на поверхности начинается при яркостной температуре около 700° С и заканчивается при яркостной температуре около 1000° С. Опыты с эмиссионным микроскопом [134] показали, что после активации электроны эмитируются более или менее равномерно со всей поверхности. Слой вещества не может быть просто окисью бария, так как скорость испарения ВаО с импрегнированного катода, даже в самом начале работы катода, значительно меньше, чем с чистой окиси бария. Тогда напрашивается вывод, что импрегнированный катод — это не пленочный, а полупроводниковый эмиттер на основе более сложных смешанных окислов *). Работа выхода алюминатов получается приблизительно на 0,2 эВ больше, чем у лучших катодов из чистых окислов щелочноземельных металлов **), но вследствие меньшей скорости сублимации импрегнированные катоды могут длительное время работать при значительно более высоких температурах, чем ОК. Поскольку толщина слоя окиси получается много больше, чем дебаевская длина, эмиссия должна определяться исключительно свойствами оксида, металлическая губка под оксидом не должна непосредственно влиять на эмиссию. И действительно, в работе Амеда и Бека [134] эмиссия и структура слоя не зависели от того, что было раньше в этом месте поверхности катода — металл или пора, заполненная алюминатом.

В [173] при помощи специального сканирующего устройства (с пятном $\varnothing = 2$ *мкм*) изучалось распределение работы выхода по поверхности алюминатного катода, а

*) Если бы эмиссия с различных участков импрегнированного катода имела разную природу, то следовало ожидать какого-то закономерного изменения тока при изменении пористости вольфрамовой губки. В экспериментах же [137] при изменении пористости от 20 до 50% эмиссия остается постоянной.

**) С поправкой на величину эффективной эмиттирующей поверхности ОК.

также изменение локального поперечного сопротивления. При высоких температурах у обезгаженных и проактивированных катодов поверхность получалась однородной по работе выхода, а при низких — наблюдалась большая пятнистость (как при наблюдении в эмиссионный микроскоп [126]). Было обнаружено, что катоды обладают заметным сопротивлением, которое быстро уменьшается с ростом температуры, т. е. имеет полупроводниковый характер. Авторы [173] приходят к выводу, что толщина слоя окислов должна быть порядка сотен или тысяч ангстрем и что алуминатный катод правильнее рассматривать как полупроводниковый катод, а не как пленочный.

Наибольшее количество работ посвящено исследованию скорости испарения бария (и ВаО) с импрегнированных катодов разного состава. Оказалось, что скорость испарения уменьшается со временем работы катода приблизительно пропорционально $t^{-1/2}$ начиная с некоторого момента (в отличие от L -катода, где скорость испарения остается более или менее постоянной). Увеличение содержания СаО в алуминате очень сильно уменьшает скорость испарения ВаО. В некоторых случаях [138] испарение уменьшалось с ростом пористости губки, а в других [137] — росло. Характерные кривые зависимости скорости испарения от температуры для разного времени работы лампы проводятся на рис. 6.72 [138].

К распределительным катодам относят и барий-никелевые (матричные) катоды. Они изготавливаются [65, 139—146] большей частью путем смешивания барий-стронциевого карбоната (20—30 вес.%) с порошком никеля. В смесь добавляется некоторое количество активатора (например,

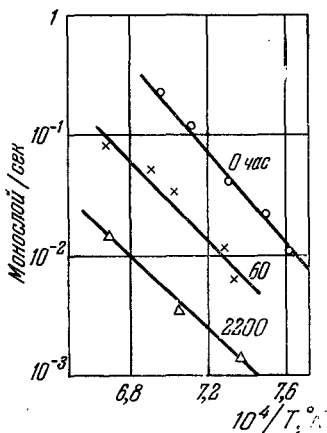


Рис. 6.72. Зависимость скорости испарения с импрегнированных катодов от температуры для разных сроков службы (толщина катода 1,0 мм, пористость 25%) [138].

1% гидрида циркония или титана [65], а также чистый Al и Ti [144]). После тщательного перемешивания смесь прессуется и спекается (синтерируется) в атмосфере водорода. В лампе катод окончательно обезгаживается в течение нескольких минут при температуре 1100—1200° С.

Из самого устройства барий-никелевого катода ясно, что значительная часть свободной поверхности занята довольно толстым слоем оксида и должна рассматриваться как обычный полупроводниковый эмиттер. Металлический никель на поверхности также должен покрываться пленкой BaO и тоже принимать какое-то участие в эмиссии.

Исследования с помощью электронного эмиссионного микроскопа показали, что в начале активирования эмиссия идет в основном с отдельных пятен, а в конце активирования распределяется по поверхности равномерно [143]. В сканирующем электронном микроскопе [132, 133] было видно, что в процессе активации окись BaO выползала из пор и покрывала свободную поверхность слоем в несколько десятых микрона. Таким образом, всю эмиттирующую поверхность барий-никелевого катода, видимо, можно рассматривать как тонкий (но не пленочный) оксидный катод.

Барий-никелевый катод имеет по сравнению с обычными пористыми оксидными катодами меньшее поперечное электрическое сопротивление, большую механическую прочность. Прессованные катоды не искрят, меньше боятся больших напряженностей поля. Они значительно устойчивее в тепловом отношении и могут в течение многих тысяч часов работать с плотностью тока 5 а/см^2 в непрерывном режиме*) при температуре около 1000° С. Однако они имеют большую излучательную способность, чем гладкий никель, и требуют поэтому увеличения мощности накала. С этой же целью, т. е. для уменьшения электрического и теплового сопротивления оксида, в оксидную массу иногда добавляют формиат никеля, который при нагреве дает большое количество чистого металлического никеля, образующего с окислами очень мелкую смесь [63].

*) Было замечено [143], что при плотности тока в статическом режиме 3 а/см^2 барий-никелевый катод охлаждается на 20° С. Это показывает, что поперечное сопротивление катода меньше, чем $0,5 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$.

Скорость испарения с барий-никелевых катодов исследовалась с помощью сравнительно короткоживущего изотопа Ba^{140} (период полураспада 12,8 дня) в [145] и в [144] по методу Беккера при большом времени работы.

Из рис. 6.73 видно, что в начале работы скорость испарения значительно больше, чем для чистого BaO , и зависит от применяемого активатора. По уже приблизительно через 10 часов скорость испарения резко снижается и приближается к скорости испарения BaO . При этом теплота испарения продуктов сублимации увеличивается от 2 до 4 эв и становится близкой к теплоте испарения BaO . Уменьшение скорости испарения при сроке службы более 1000 часов связано, как показали рентгеновские исследования, со значительным обогащением поверхностного слоя SrO и CaO (применялся тройной карбонат 48, 48 и 4 мол. %).

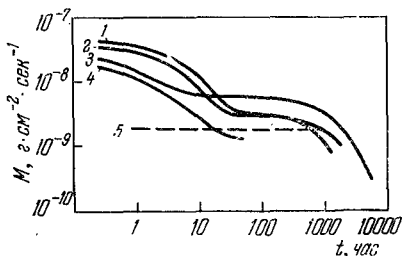


Рис. 6.73. Зависимость скорости испарения барий-никелевого катода от времени службы [144]. 1—3 — катоды с 0,1% Al; 4 — катод с 1% TiN_2 ; 5 — катод без активатора.

Уменьшение скорости испарения при сроке службы более 1000 часов связано, как показали рентгеновские исследования, со значительным обогащением поверхностного слоя SrO и CaO (применялся тройной карбонат 48, 48 и 4 мол. %).

§ 14. Вторичная электронная эмиссия

Вторичной эмиссией называется испускание электронов под действием электронной бомбардировки [147—149]. Входя внутрь твердого тела, быстрые первичные электроны передают свою энергию валентным электронам, создавая электронно-дырочные пары. Существует какая-то вероятность, что некоторые вторичные электроны сумеют преодолеть потенциальный барьер на границе тела с вакуумом, прежде чем они термализуются, т. е. передадут свою избыточную энергию другим электронам и колебаниям решетки. Электроны, вышедшие наружу, собираются коллектором. Отношение тока насыщения коллектора к току первичных электронов называется коэффициентом вторичной эмиссии δ . Помимо вторичных

электронов, на коллектор может попасть часть первичных электронов, испытавших упругое или неупругое отражение от твердого тела.

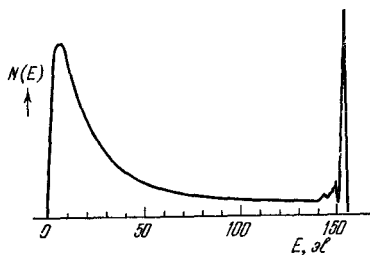


Рис. 6.74. Энергетическое распределение электронов, эмиттированных Ag при бомбардировке первичными электронами с энергией 155 эВ [149].

Спектр энергии вторичных электронов (рис. 6.74) [149] обычно имеет максимум в области нескольких электрон-вольт, плавный (или более быстрый) спад в область больших энергий и еще один довольно резкий максимум при энергии, близкой к энергии первичных электронов (отраженные первичные электроны).

Коэффициент вторичной эмиссии δ сначала увеличивается с ростом энергии первичных электронов E_p , достигает максимума, а затем плавно уменьшается. На

рис. 6.75 показано $\delta(E_p)$ для некоторых металлов. Аналогичная зависимость получается и для монокристалла германия. Чем больше энергия первичных электронов, тем больше получается вторичных электронов, имеющих достаточную энергию, чтобы выйти из твердого тела. Однако по мере роста энергии первичных электронов вторичные электроны рождаются все дальше от поверхности. При диффузии вторичных электронов к поверхности они успевают потерять значительную часть своей энергии, поэтому вероятность выхода вторичных электронов уменьшается с увеличением энергии пучка первичных электронов. Конкурен-

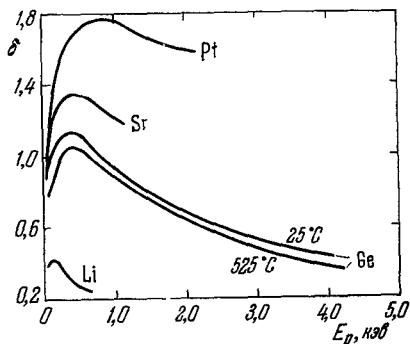


Рис. 6.75. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ от энергии первичных электронов [149].

цией этих двух процессов и объясняется вид кривой $\delta(E_p)$ с довольно широким максимумом. У металлов вторичные электроны быстро отдают свою энергию электронам проводимости, поэтому у них максимальный коэффициент вторичной эмиссии сравнительно невелик; $0,5 \div 1,8$.

Исследования вторичной эмиссии напыленных слоев разной толщины показали, что вторичные электроны выходят с глубины порядка 10—15 атомных слоев [150].

Наибольший коэффициент вторичной эмиссии получается у ионных кристаллов, имеющих широкую запрещенную зону E_g и небольшое сродство к электрону χ . Электроны с энергией $E < E_g$ в диэлектриках могут передавать свою энергию только колебаниям решетки, и небольшими порциями порядка $0,1 \text{ эв}$. Если $E_g \gg \chi$, то в течение продолжительного времени энергия электронов остается большей χ и вероятность вылета значительно увеличивается. У ионных кристаллов $\delta_{\text{max}} \sim 5 \div 8$, а в некоторых случаях [150а] достигает 25. У полупроводников с ковалентной связью, таких как Ge, Si, ширина запрещенной зоны значительно меньше сродства к электрону [151] ($E_g \ll \chi$), так что электроны, которые могли бы выйти в вакуум, быстро теряют свою энергию на образование электронно-дырочных пар*). Поэтому чистые поверхности Ge, получаемые сколом в вакууме, имеют небольшие значения δ_{max} (рис. 6.75). Пористые тела с развитой поверхностью имеют меньший коэффициент вторичной эмиссии, чем гладкие поверхности [148], так как на коллектор попадают не все вторичные электроны.

Из окислов щелочноземельных металлов вторичная эмиссия лучше всего изучена [150а, 152] для MgO. Это

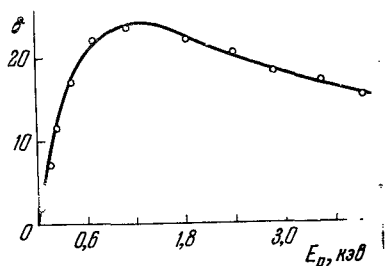


Рис. 6.76. Коэффициент вторичной эмиссии монокристалла MgO как функция энергии первичных электронов [150а].

*) При напылении на Ge пленки натрия ϕ изменяется от $4,79 \text{ эв}$ до $2,3 \text{ эв}$ за счет уменьшения χ ; при этом δ_{max} увеличивается от $1,2$ до $3,6$ [174].

объясняется относительной доступностью монокристаллов MgO, а также их устойчивостью по отношению к электронной бомбардировке. На рис. 6.76 показана зависимость δ от энергии первичных электронов для поверхности (100) монокристалла MgO, полученной сколом в вакууме. Измерения δ производились во время коротких одиночных импульсов специальной чувствительной аппаратурой, чтобы избежать накопления зарядов на исследуемой поверхности и изменения ее потенциала. Имелось специальное устройство для стабилизации потенциала поверхности перед каждым импульсом. У MgO отношение E_g/χ должно быть особенно велико, поэтому, как и следовало ожидать, коэффициент вторичной эмиссии получается очень большим. На рис. 6.77 показана функция распределения по энергиям вторичных электронов в вакууме, полученная измерением токов задержки на коллектор. Она довольно близка к максвелловской функции с

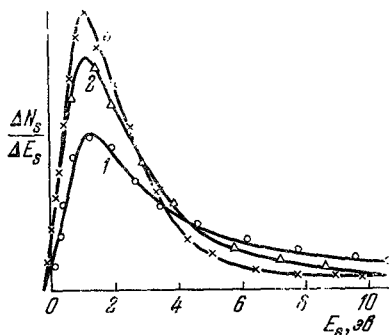


Рис. 6.77. Количество вторичных электронов ΔN_s , отнесенное к интервалу энергии ΔE_s (монокристалл MgO), для разных значений энергии первичных электронов [150a] (1 — $E_p = 100$ эв; 2 — $E_p = 800$ эв; 3 — $E_p = 2400$ эв).

максимумом при энергиях около 1 эв. Интересно отметить, что «температура» вторичных электронов не увеличивается с ростом энергии первичных электронов, как можно было ожидать на первый взгляд, а даже несколько уменьшается. Это объясняется увеличением потерь энергии вторичных электронов в кристалле при их диффузии к поверхности с большей глубины.

Вторичная эмиссия оксидных покрытий катодов изучалась в работах [153 — 160]. Этот вопрос имеет важное практическое значение, так как в магстроне, где катод непрерывно бомбардируется возвращающимися электронами, ускоренными за счет энергии высокочастотного поля, вторичные электроны могут составлять значитель-

ную часть тока. Это приводит к изменению ее потенциала. Имелось специальное устройство для стабилизации потенциала поверхности перед каждым импульсом. У MgO отношение E_g/χ должно быть особенно велико, поэтому, как и следовало ожидать, коэффициент вторичной эмиссии получается очень большим. На рис. 6.77 показана функция распределения по энергиям вторичных электронов в вакууме, полученная измерением токов задержки на коллектор. Она довольно близка к максвелловской функции с

ную часть общего тока эмиссии. Не исключено, что вторичная эмиссия играет некоторую роль и в токе катода импульсных ламп в сильном электрическом поле, когда поверхность зерна бомбардируется электронами, ускоренными в порах оксидного покрытия [161]. (Аналогичное явление многократно наблюдалось при изучении вторичной эмиссии пористых диэлектриков [175].)

На рис. 6.78 показана зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичных электронов для двойного оксида [155], полученного разложением карбонатов на никелевом керне. (Величина δ достигает единицы при энергии порядка 20 эВ [160].) При электронной бомбардировке постепенно уменьшаются термоэлектронная активность катода и величина δ . Первоначальные значения получаются снова после кратковременного прогрева катода при $T = 700\text{--}800^\circ\text{C}$.

Отравление оксида приводит к заметному уменьшению вторичной эмиссии (рис. 6.78). Отравление не может влиять ни на вероятность рождения вторичных электронов в кристалле, ни на скорость, с которой вторичные электроны диффундируют и передают энергию решетке. Поэтому уменьшение δ следует считать указанием на то, что при отравлении увеличивается сродство к электрону χ , а не только расстояние от дна зоны проводимости до уровня Ферми. Сравнительно небольшое увеличение χ должно сильно сказаться на δ , так как значительное количество вторичных электронов выходит с энергиями меньше 1 эВ (см. рис. 6.77); при увеличении χ соответствующая часть медленных электронов будет отсекается потенциальным барьером. Сродство к электрону χ может измениться, например, вследствие адсорбции кислорода на поверхность оксида.

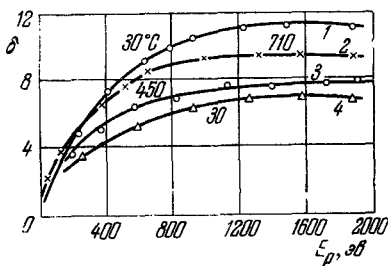


Рис. 6.78. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии δ двойного оксида от энергии первичных электронов при различных температурах мишени и при отравлении ($i_p = 8,5 \text{ мкА}$) [155].

1, 2, 3 — чистая мишень; 4 — после отравления при 30°C .

С ростом температуры коэффициент вторичной эмиссии, как правило, возрастает, но иногда наблюдается немонотонная зависимость $\delta(T)$. При высоких температурах и значительной термоэлектронной эмиссии иногда наблюдаются трудно объяснимые искажения формы импульса тока: вначале импульсный ток возрастает, стремясь к некоторому насыщению, а после выключения первичного пучка в течение некоторого времени (10 мксек) ток термоэмиссии остается выше среднего. Получается, как будто электронная бомбардировка вызывает кратковременное

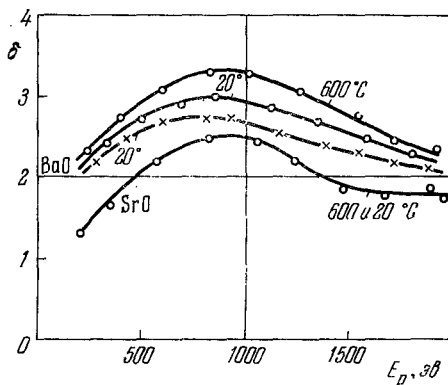


Рис. 6.79. Вторичная эмиссия BaO и SrO [158]:

\circ — при получасовой активации током 100 ма; \times — током 20 ма.

уменьшение работы выхода оксида, хотя в общем при продолжительном облучении электронами термоэлектрическая активность уменьшается. Возможно, это явление связано с локальным разогревом каких-то зерен оксида первичными электронами. Коэффициент вторичной эмиссии слабо зависит от пористости покрытия [158]*). Расхождение данных разных авторов скорее объясняется различием в методах активирования оксида.

Чистые BaO и SrO, полученные разложением карбонатов, имеют меньшие значения коэффициента вторичной

*) Следует иметь в виду, что поверхность оксидного покрытия, получаемого разложением карбонатов, всегда является шероховатой. Поэтому наблюдаемые величины δ должны быть меньше, чем у гладких поверхностей скола монокристалла (ср. рис. 6.76).

эмиссии [158], чем двойные оксиды $(\text{BaSr})\text{O}$ (рис. 6.79). Поскольку ширина запрещенной зоны E_g уменьшается от SrO к BaO , увеличение коэффициента вторичной эмиссии δ показывает, что одновременно уменьшается и величина χ . Вывод об уменьшении величины χ при образовании твердого раствора $(\text{BaSr})\text{O}$ хорошо коррелирует с термоэмиссионными характеристиками. Этот вопрос обсуждается также в § 2 гл. VIII.

В [159] величина δ измерялась при низкой энергии электронов (от 1 до 20 эв). На рис. 6.80 показан одновременно и коэффициент упругого отражения r [159] для BaO . Видно, что при энергии первичных электронов меньше 4—5 эв истинных вторичных электронов нет, а коэффициент упругого отражения (т. е. с небольшой передачей энергии решетке) монотонно растет с энергией и достигает довольно большого значения $r \approx 0,5^*$). Начиная с энергий больше 5 эв появляются вторичные электроны, а коэффициент отражения первичных электронов быстро уменьшается. Это объясняется тем, что при $E_p \approx 5$ эв первичные электроны приобретают энергию, достаточную для генерации электронно-дырочных пар в BaO . При этом появляются вторичные электроны, но вероятность выхода первичных электронов резко уменьшается. Аналогичные явления наблюдались и на щелочногалоидных кристаллах [149], где излом на кривой δ также соответствует энергии оптического поглощения.

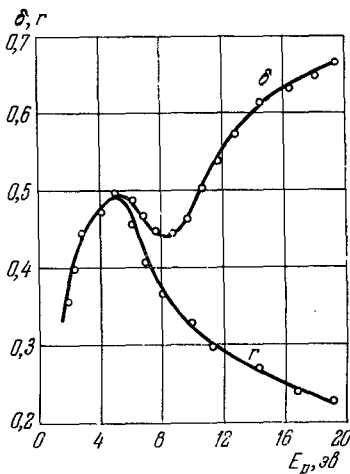


Рис. 6.80. Зависимость δ и r от энергии первичных электронов для толстого слоя BaO [159].

*) Интересно отметить, что если экстраполировать величину r на область энергий тепловых электронов ($\sim 0,1$ эв), то из рис. 6.80 следует, что в формуле Ричардсона поправка на коэффициент отражения должна быть малой.

В процессе работы лампы с оксидным катодом анод и сетки покрываются тонкими пленками BaO . При этом коэффициент вторичной эмиссии увеличивается. В некоторых случаях вторичная эмиссия может иметь существенное значение для распределения тока между электродами.

На рис. 6.81 показана [157] зависимость δ от энергии первичных электронов для пленок толщиной 10^{-6} — 10^{-4} см окиси бария на Ni, нанесенных испарением BaO с Pt или

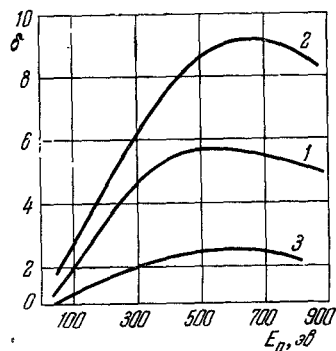


Рис. 6.81. Коэффициент вторичной эмиссии для BaO как функция энергии первичных электронов [157].

1 и 2 — статический и импульсный методы измерений для напыленной пленки; 3 — статический и импульсный методы для покрытия, нанесенного нульверризацией.

окислением пленки металлического Ba. Кривая 1 снята статическим методом, кривая 2 — импульсным. Различие между кривыми 1 и 2 может быть связано с выделением кислорода и другими процессами под действием электронной бомбардировки. Для сравнения на том же рисунке показано, как меняется δ в случае толстого слоя (10^{-2} см) BaO , полученного разложением карбоната (кривая 3). Авторы [157] объясняют уменьшение δ толстых слоев по сравнению с пленками пористостью и шероховатостью поверхности более толстых слоев. Можно думать, что истинные значения коэффициента вторичной эмиссии для гладкой поверхности монокристалла BaO были бы значительно больше и, возможно, приближались бы к значениям для MgO (см. рис. 6.76). При продолжительной электронной бомбардировке коэффициент вторичной эмиссии уменьшается в результате разложения оксида.

Вторичная эмиссия очень тонких пленок BaO в реальных металлопленочных катодах изучалась в [162]. На рис. 6.82 показаны полученные зависимости для разных вольфрамовых губок (у W чистого δ_{max} лежит в пределах 1,3—1,45). Видно, что с увеличением пористости δ

несколько уменьшается; это характерно [148] для всех вторичных эмиттеров и легко объясняется простыми геометрическими соображениями. Вторичная эмиссия L -катодов очень стабильна и не меняется при продолжительной электронной бомбардировке. На рис. 6.82, б приведены [162] значения δ для импрегнированного катода (импрегнант состава $\frac{1}{2} \text{CaO} \cdot 3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Значения коэффициента вторичной эмиссии получаются больше, чем

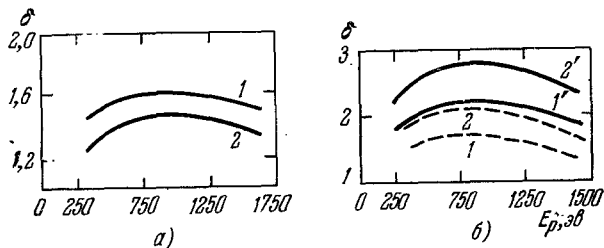


Рис. 6.82. Зависимость δ от энергии первичных электронов E_p :

а) для L -катода; б) для импрегнированного катода при различной пористости W [162]. 1 — пористость W -губки 25% в стационарном состоянии; 2 — пористость W -губки 45% в стационарном состоянии; 1' и 2' — пористость 25% и 45% сразу после изготовления.

для L -катодов. Наблюдается уменьшение δ под действием электронной бомбардировки, характерное для оксидных катодов. В отличие от L -катода при увеличении пористости δ растет. Это хорошо согласуется с точкой зрения, что в импрегнированном катоде вся наружная поверхность или ее значительная часть покрыта довольно толстой пленкой окисла.

В ряде работ [162, 164] изучалась эмиссия электронов при облучении окислов щелочноземельных металлов положительными ионами. Ионно-электронная эмиссия (так называемый γ -процесс) имеет существенное значение для понимания работы оксидного покрытия в приборах с холодным катодом при тлеющем разряде.

Известно [163], что в трубках с оксидным катодом прикатодное падение напряжения в тлеющем разряде получается относительно небольшим. На рис. 6.83 при-

ведены [163] значения коэффициента γ для ВаО в зависимости от энергии ионов инертных газов. При бомбардировке твердого тела ионами передача энергии тяжелого иона легким электронам затруднена. Поэтому значительная часть вторичных электронов получается не за счет кинетической энергии иона, а за счет энергии нейтрализации иона. При нейтрализации положительного иона образуется дырка в одной из валентных зон кристалла. При за-

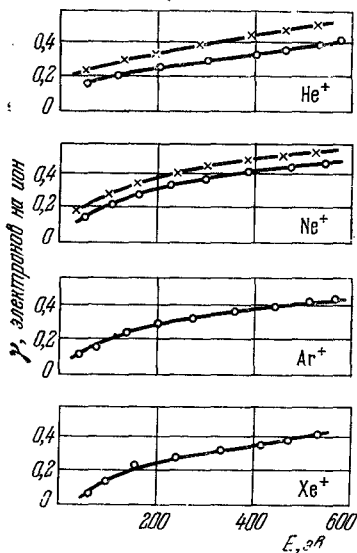


Рис. 6.83. Зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ от начальной кинетической энергии ионов He⁺, Ne⁺, Ar⁺, Xe⁺ [163].

○ — до активировки ВаО; × — после активировки.

полнении ее каким-либо электроном с верхнего уровня выделяющуюся энергию может принять другой электрон и тем самым приобрести энергию, достаточную для выхода в вакуум (эффект Оже). Для этого процесса характерна довольно слабая зависимость γ от кинетической энергии иона, что хорошо согласуется с рис. 6.83. В работе [164] наблюдался другой эффект — изменение термоэлектронной эмиссии нагретого оксидного покрытия при облучении его ионами. Коэффициент ионно-электронной эмиссии в этом случае получается настолько большим (рис. 6.84), что можно говорить лишь о некоторой модуляции работы выхода оксида пучком ионов. В пользу такого истолкования экспериментальных данных свидетельствует постепенное нарастание электронного тока при включении импульса ионов, а также постепенный спад его при выключении источника ионов. Импульс электронного тока резко уменьшается при малых напряжениях на коллекторе, когда ток ограничен пространственным зарядом. Причи-

ной эффекта авторы считают образование дополнительных донорных центров в оксиде при ионной бомбардировке.

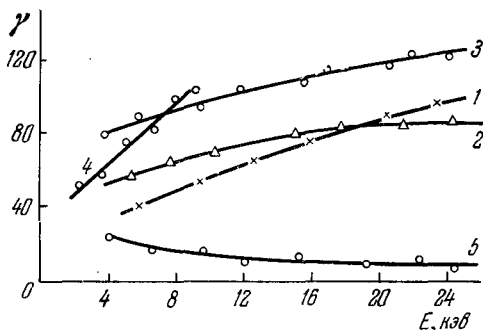


Рис. 6.84. Зависимость $\gamma = \frac{\Delta I_e}{I_1}$ для ионов водорода (1), гелия (2), аргона (3), калия (4), коэффициент вторичной эмиссии δ для оксидного катода (5) [164].

Какие-либо заметные локальные нагревы представляются маловероятными, так как использованные импульсы тока были непродолжительными и слабыми.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ОКСИДНОГО
ПОКРЫТИЯ§ 1. Электропроводность кристаллов окислов
щелочноземельных металлов

В этом параграфе мы сначала остановимся вкратце на общих вопросах электропроводности кристаллов с сильной ионной связью, а затем перейдем к имеющимся данным (довольно скудным), относящимся непосредственно к кристаллам BaO, SrO, CaO.

Электропроводность твердого тела σ зависит от концентрации свободных носителей тока n и их подвижности u :

$$\sigma = qnu. \quad (7.1.1)$$

В случае полупроводников с широкой запрещенной зоной таких, как BaO, собственная концентрация носителей тока (электронов и дырок) очень мала. Практически все электроны являются примесными, т. е. n зависит от концентрации донорных центров, их энергии ионизации, концентрации компенсирующих акцепторных центров и температуры.

Подвижность электронов определяется совокупным действием всех механизмов рассеяния на дефектах кристаллической решетки и тепловых колебаниях. В ионных кристаллах самым сильным механизмом рассеяния является взаимодействие электронов с длинноволновыми продольными оптическими колебаниями решетки [1, 2].

При этих колебаниях положительные и отрицательные ионы движутся в разные стороны относительно положения равновесия (рис. 7.1), причем смещения обратно пропорциональны корню из массы иона. В результате образуются

области с преобладанием положительной и отрицательной плотности зарядов (ρ_+ и ρ_-), возникают электрические

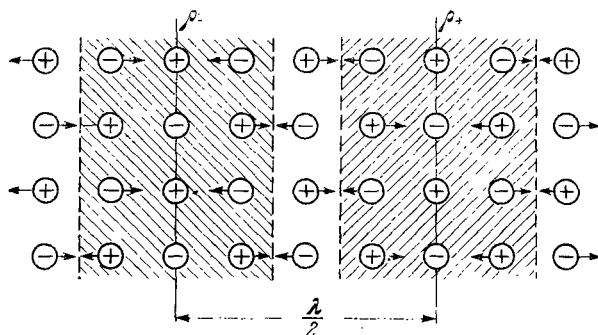


Рис. 7.1. Смещение ионов в случае продольных оптических колебаний. Заштрихованы области пространственного заряда.

поля, которые рассеивают свободные электроны [3, 4]. Однако в щелочногалогидных кристаллах и окислах щелочноземельных металлов в отличие от ковалентных полупроводников свободный электрон настолько сильно взаимодействует с ионами, что вокруг электрона образуется область, в которой ионы смещены из положения равновесия (рис. 7.2). Такой электрон вместе с окружающей его деформацией решетки называется поляроном [5]. Внутренние размеры этой области деформации определяются двумя условиями. Во-первых, по законам квантовой механики электрон всегда размазан по какому-то объему. И чем меньше размеры области локализации, тем больше по принципу неопределенности Гейзенберга должна быть кинетическая энергия электрона. В кристалле электрон может быть локализован без значительного

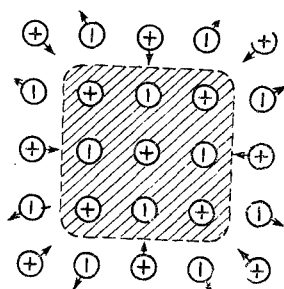


Рис. 7.2. К поляронному эффекту. Заштрихована область локализации волновой функции электрона. Смещения ионов показаны стрелками.

увеличения кинетической энергии в области с линейными размерами порядка обратной величины волнового вектора электрона $1/k = \hbar/m^*v$, где m^* — эффективная масса и v — скорость электрона в периодическом поле. Во-вторых, в случае движущегося электрона смещения ионов, участвующих в образовании полярона, должны успевать следовать за изменением электрического поля движущегося заряда. Поле на ионах, далеких от электрона, меняется медленно, — эти ионы легко успевают следовать за изменением положения вектора \mathcal{E} . Однако ионы, близкие к электрону, из-за своей большой массы, не будут успевать следовать за полем быстро движущегося электрона. Расстояние R , разделяющее эти две области, должно быть таким, чтобы угловая частота изменения \mathcal{E} была порядка угловой частоты продольных оптических колебаний, т. е. $v/R \sim \omega_l$.

По сравнению со свободным электроном полярон является значительно более сложной системой. Деформация, окружающая свободный носитель тока в ионном кристалле, влияет и на эффективную массу электрона и на его рассеяние (подвижность).

В теории поляронов основной исходной величиной является константа связи α_0 . По порядку величины она равна отношению энергии деформации решетки около полярона к величине кванта энергии продольных оптических колебаний $\hbar\omega_l$.

Уменьшение энергии электрона при образовании полярона можно оценить следующим образом. Представим себе, что в диэлектрической среде с проницаемостью ϵ находится проводящий шарик радиуса R с зарядом q . Его энергия будет равна $q^2/2R\epsilon$. В эту величину входят и энергия электрического поля вокруг шарика и энергия деформации среды под действием этого поля. Отсюда ясно, что уменьшение энергии кристалла при образовании полярона будет равно $\frac{q^2}{2R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$, где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость кристалла на частоте значительно большей, чем ω_l , зависящая от поляризации электронных оболочек ионов, ϵ_0 — низкочастотная диэлектрическая проницаемость, когда смещения ионов успевают следовать за полем. В качестве радиуса полярона

R можно взять среднее из v/ω_l и \hbar/m^*v , т. е. $R \sim \left(\frac{\hbar}{m^*\omega_l}\right)^{1/2}$.

Таким образом, получим (с точностью до множителя $\sqrt{2}$), что безразмерная константа связи полярона равна

$$\alpha_0 = q^2 \left(\frac{m^*}{2\hbar\omega_l}\right)^{1/2} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0}\right). \quad (7.1.2)$$

Константа α_0 мала по сравнению с единицей у многих полупроводников, например InSb, PbTe и др. Это — так называемый случай слабой связи, когда взаимодействие с колебаниями решетки мало влияет на энергию и эффективную массу свободных электронов и в основном создает рассеяние и определяет подвижность.

У щелочногалогидных кристаллов, которые исследованы лучше, чем окислы, значение константы связи α_0 лежит в пределах 2—5. Это — случай промежуточной связи, при котором довольно заметно растет эффективная масса носителей тока

$$m_p \approx m^* \left(1 + \frac{\alpha_0}{6}\right) \quad (7.1.3)$$

и уменьшается подвижность (в основном из-за роста эффективной массы) [1]:

$$\tilde{\mu} \approx \frac{1}{2\alpha_0\omega_l} \frac{q}{m_p} \left(\frac{m^*}{m_p}\right)^2 e^{\hbar\omega_l/kT}. \quad (7.1.4)$$

Выражение (7.1.4) выведено для низких температур, когда $\hbar\omega_l/kT \gg 1$, но, видимо, остается удовлетворительным до $T \approx \hbar\omega_l/k$. Измеренные значения подвижности и вычисленные значения эффективных масс для некоторых щелочногалогидных кристаллов [6] приводятся в таблице 7.1*). При низких температурах в щелочногалогидных кристаллах хорошего качества наблюдались подвижности до $15\,000 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [7]. При более высоких температурах подвижность хорошо следует формуле (7.1.4) и при

*) Частота продольных оптических колебаний находится из выражения $\omega_l = \omega_t (\epsilon_0/\epsilon_{\infty})^{1/2}$, где ω_t — частота поперечных оптических колебаний, определяемая из оптических измерений в инфракрасной области.

Таблица 7.1

Подвижности и эффективные массы для электронов щелочногалогидных кристаллов

	NaCl	KCl	KBr	KI
μ , $\text{см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	250	100	110	155
T , °K	84	90	84	84
m^*/m	0,55	0,6	0,35	0,35
m_p/m	0,8	0,9	0,71	0,5
θ_t , °K	370	300	236	190

температуре порядка дебаевской составляет обычно несколько единиц.

Экспериментальных данных относительно подвижности носителей в окислах щелочноземельных металлов почти нет. Единственной работой, где на нескольких образцах монокристаллов ВаО измерялись одновременно электропроводность и эффект Холла, является статья Пелла [8]. Измерения производились на переменном токе во избежание поляризации вблизи электродов и влияния термоэлектродвижущих сил. Для токовых и холловских контактов применялась платина. С помощью специальных потенциометрических электродов проверялось отсутствие больших контактных сопротивлений и значительного выпрямления. Измеряемое холловское напряжение с хорошей точностью изменялось пропорционально напряженности магнитного поля H и величине напряжения на токовых электродах. Измерения производились в вакууме при давлении порядка 10^{-6} мм. Чтобы устранить влияние токов термоэлектронов в вакууме между металлической печкой, окружавшей образец, и образцом прикладывалось напряжение, возвращающее эмиттированные электроны. Величина этого напряжения подбиралась экспериментально.

Знак холловского напряжения для всех образцов был электронным. Значения подвижности для всех образцов при температурах выше 650°K получаются довольно близкими и в среднем $\mu \approx 3 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Электропроводность ВаО экспоненциально падала с уменьшением тем-

пературы *). Хотя измерения электропроводности производились на частоте 12 гц, при низких температурах начинала сильно мешать емкость, шунтирующая образец. Эта же емкость создавала кажущееся уменьшение подвижности при низких температурах (рис. 7.3), неодинаковое для разных образцов. При высоких температурах электропроводности, измеренные на постоянном и переменном токе, получаются довольно близкими, что указывает на отсутствие сильных поляризационных эффектов у электродов и на незначительный вклад ионной составляющей тока.

Экспериментальные данные Пелла удовлетворительно согласуются с формулой (7.1.4), хотя многие константы, характеризующие кристалл ВаО, и до настоящего времени не измерены. Если считать эффективную массу электронов в ВаО близкой к массе свободного электрона (хотя бы по аналогии с щелочногалоидными кристаллами), а при определении энергии продольных оптических фононов $\hbar\omega_l = k\theta_l$ положить $\theta_l \approx 1000^\circ \text{K}^{**}$, то для константы связи получаются значение $\alpha_0 \approx 2,7$ и расчетное значение подвижности при 700°K и $\approx 7 (m_0/m^*)^{1/2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

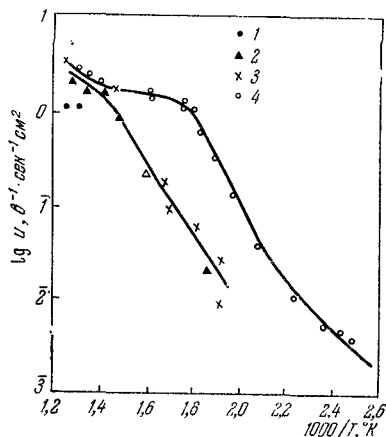


Рис. 7.3. Данные по подвижности электронов для четырех кристаллов ВаО [8].

*) Пелл был склонен считать, что он производил измерения в области собственной проводимости. Однако в действительности собственная проводимость при $E_g \sim 4 \text{ эв}$ должна быть значительно меньше, чем σ в [8]. В действительности измерения производились в области примесной проводимости.

***) Дебаевская температура из теплосмкости у ВаО меньше 1000°K , но значение $(\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2} \approx 3$ велико. Для сравнения у MgO $\theta_l \approx 1700^\circ \text{K}$, а отношение дебаевских температур MgO и ВаО при $T = 300^\circ \text{K}$ порядка 1,7.

Электропроводность монокристаллов ВаО измерялась также в [9, 10, 11]. Остановимся подробнее на работе Доллофа [9], в которой сравниваются окрашенные и «светлые» образцы ВаО. Образцы размером $6 \times 6 \times 1$ мм получались выращиванием из газовой фазы на затравке

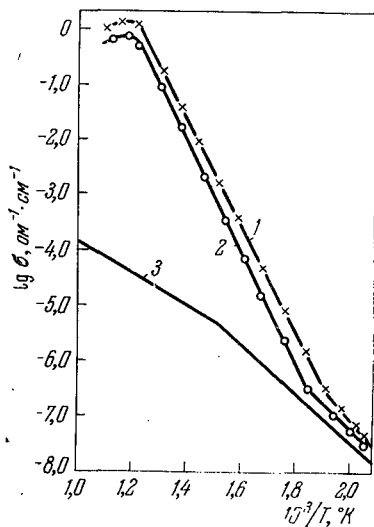


Рис. 7.4. Температурная зависимость электропроводности ВаО [9]: 1, 2 — для окрашенных кристаллов; 3 — для неокрашенного.

из MgO. Несмотря на то, что установка образцов в измерительную оправку производилась в камере с осушенным воздухом, на поверхности кристаллов успевал образовываться слой гидроокиси с высокой проводимостью. От поверхностной проводимости можно избавиться и получить воспроизводимые результаты, прогревая образец под откачкой при температуре 1000°K в течение 6—10 час. Однако при температурах выше 825°K наблюдался некоторый гистерезис, хотя измерения производились в вакууме при давлении не более чем $5 \cdot 10^{-8}$ тор. Измерения σ производились с помощью потенциометрических зондов, чтобы исключить влияние контактов. Кристаллы окрашивались в парах Ва при температуре 1200°C . Когда измерения производились при температуре ниже 930°K , существенных изменений не происходило.

Прогрев в течение 20 час. при температуре 1000°K привел к обесцвечиванию кристалла, после чего его проводимость не отличалась от проводимости других светлых образцов.

Характерные результаты изменения электропроводности с температурой представлены на рис. 7.4; кривые 1 и 2 относятся к окрашенным кристаллам, кривая 3 — к прозрачному. Видно, что при температуре $\sim 500^\circ \text{K}$ электро-

проводность образцов в измерительную оправку производилась в камере с осушенным воздухом, на поверхности кристаллов успевал образовываться слой гидроокиси с высокой проводимостью. От поверхностной проводимости можно избавиться и получить воспроизводимые результаты, прогревая образец под откачкой при температуре 1000°K в течение 6—10 час. Однако при температурах выше 825°K наблюдался некоторый гистерезис, хотя измерения производились в вакууме при давлении не более чем $5 \cdot 10^{-8}$ тор. Измерения σ производились с помощью потенциометрических зон-

проводность очень мала (порядка $10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и у окрашенных кристаллов лишь ненамного больше, чем у прозрачных. Энергия активации электропроводности для светлых образцов в области низких температур (500—700° К) равна приблизительно 1 эв, а в области высоких температур (800—1000° К) уменьшается до 0,5—0,6 эв. Абсолютное значение электропроводности увеличивается приблизительно до $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1000° К. Электропроводность окрашенных кристаллов начиная с температуры $\sim 550^\circ \text{ К}$ начинает очень быстро расти с энергией активации около 2,1 эв. В области температур между 838° К и 930° К электропроводность достигает максимального значения около $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Доллоф не измерял эффекта Холла, но определял концентрацию центров окраски из оптического поглощения по формуле Смакулы (4.3.1).

Т а б л и ц а 7.2

Сравнение электропроводности измеренной и вычисленной по концентрации F -центров из оптических данных

Кристалл №	Плотность центров		$\sigma_{\text{выч}}$	$\sigma_{\text{изм}}$
	2,0 эв	1,2 эв		
7	$3,2 \cdot 10^{16}$	—	0,027	0,24
4	$1,9 \cdot 10^{17}$	—	0,15	0,50
5	$3,8 \cdot 10^{17}$	$8,4 \cdot 10^{15}$	0,30	0,76
5*	$5,7 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{16}$	0,46	1,00
9	$7,4 \cdot 10^{17}$	$6,1 \cdot 10^{16}$	—	—

В табл. 7.2 приведены полученные с помощью формулы (4.3.1) значения концентрации центров поглощения в полосе $h\nu \sim 2 \text{ эв}$, а также в слабой полосе с $h\nu \sim 1,2 \text{ эв}$, наблюдавшейся на интенсивно окрашенных кристаллах. Сила осциллятора f полагалась равной $1/2$ как по общим соображениям, так и потому, что это приводит к хорошему согласию с измерениями избыточного Ва химическими методами [10]. Кроме того в таблице 7.2 приводятся измеренные значения σ в максимуме и вычисленные в предпо-

ложении, что подвижность равна $5 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, а в максимуме все F -центры однократно ионизованы. Видно, что совпадение является обнадеживающим (у кристалла № 7 малая концентрация центров определялась с большой ошибкой).

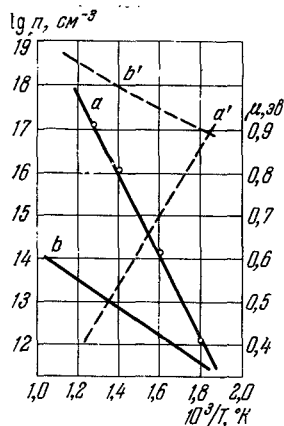


Рис. 7.5. Температурная зависимость концентрации свободных электронов (сплошные линии) и положения уровня химического потенциала (пунктир), вычисленные по данным рис. 7.4. a и a' — окрашенные кристаллы; b и b' — неокрашенные кристаллы.

Если считать, что подвижность изменяется с температурой по закону $\mu \sim \exp(1000/T)$ и равна [8] $5 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 800°К , то из электропроводности можно определить концентрацию свободных электронов, а также уровень химического потенциала (рис. 7.5), полагая m^* равным массе свободного электрона *).

Движение уровня химического потенциала в чистых образцах можно объяснить, если сделать более или менее правдоподобное предположение, что имеются донорные уровни на глубине $\sim 1,2 \text{ эВ}$ ниже дна зоны проводимости и некоторое количество компенсирующих акцепторных центров. Труднее объяснить быстрое приближение уровня химического потенциала ко дну зоны проводимости в случае окрашенных кристаллов ВаО. Приходится предположить, что энергия ионизации

центров окраски быстро уменьшается с ростом температуры $E_d = 2,1 - 1,9 \cdot 10^{-3} T$ (эВ) и при температуре 900°К уменьшается с первоначальных $\sim 2 \text{ эВ}$ до $\sim 0,4 \text{ эВ}$. При этом Доллоф ссылается на [12], где обнаружено смещение максимума поглощения окрашенных кристаллов ВаО от азотной температуры до комнатной по закону $2,4 - 1,4 \cdot 10^{-3} T$. Однако предположение о таком сильном изменении энер-

*) К сожалению, в [9] не измерялась термо-э.д.с., поэтому нельзя быть уверенным, что за электропроводность при низких температурах ответственны свободные электроны, а не какие-либо примесные зоны.

гии ионизации центров окраски при сравнительно низких температурах (порядка дебаевской) кажется несколько искусственным. Возможно, что все же какое-то количество свободного Ва находилось в кристалле в электрически неактивном виде, например, на дислокациях или в виде коллоидных частиц, а затем с ростом температуры этот барий растворялся в решетке.

Электропроводность монокристаллов ВаО совместно с термоэлектронной эмиссией измерялась в [11]. При высокой температуре электропроводности всех кристаллов (исследовалось 10 образцов) в вакууме были довольно близки друг к другу. Так, при $T \approx 1250^\circ \text{K}$ σ лежала в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Электропроводность менялась с энергией активации 0,60—0,87 эв (рис. 7.6). При низких температурах воспроизводимость данных становилась хуже, энергия активации несколько увеличивалась (до $\sim 1,0$ эв), как и в [9]. Одновременно с электропроводностью снимался ток эмиссии на электрод, находившийся сбоку от образца. Таким образом можно было измерить ричардсоновскую работу выхода. Она оказалась равной приблизительно 3 эв, т. е. была значительно больше, чем у пористых катодов из ВаО. Разность между ричардсоновской работой выхода и энергией активации электропроводности должна равняться электронному средству полупроводника — расстоянию от дна зоны проводимости до уровня вакуума. Из данных [11] получается, что для ВаО $\chi \approx 2,2$ эв. Это значительно больше, чем получается из оптических измерений (гл. IV), и даже больше, чем полная работа выхода активных образцов ВаО. В [11] это расхождение не обсуждается. Возможно, что при нагревании в вакууме тонкий слой ВаО у поверхности теряет какой-то избыток кислорода и быстро

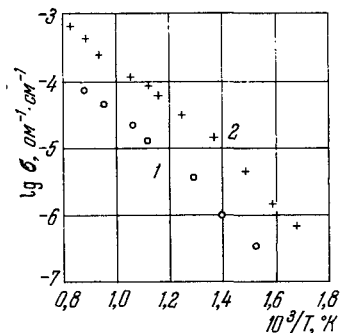


Рис. 7.6. Температурная зависимость электропроводности монокристалла ВаО до (1) и после (2) восстановления метаном [11].

активируется, что и приводит к быстрому росту эмиссии, а основной объем не успевает измениться. В [11] с целью удаления избыточного кислорода и увеличения σ один из кристаллов ВаО прогревался в метане при давлении 1 мм и температуре 1150° К в течение 3 час. Результаты прогрева показаны на рис. 7.6 (кривая 2). Однако сами авторы [11] не уверены, что образец в метане достиг нового равновесного состояния.

Работы, в которых исследовалась электропроводность пористого оксидного покрытия катодов, будут обсуждаться в следующих параграфах. Влияние кислорода на электропроводность оксида рассматривается при обсуждении вопроса о природе донорных центров в оксиде. Отметим лишь, что при увеличении давления кислорода наблюдались минимум электропроводности [13, 14] и затем изменение знака эффекта Холла [14—16] — переход к дырочной проводимости.

§ 2. Электропроводность пористого покрытия

Электропроводность пористых оксидных покрытий исследовалась во многих работах. Однако лишь в 1949 г. Лошесу и Винку [17, 18] удалось объяснить эксперимен-

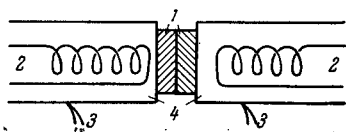


Рис. 7.7. Слой оксида между кернами для измерения электропроводности [17].

1 — слой оксида, 2 — подогреватели, 3 — термопары, 4 — керны.

тальные данные, предположив, что при высоких температурах электропроводность определяется в основном свободными электронами, эмитированными зернами в поры оксида.

В [17] эквивалентный карбонат $BaSr(CO_3)$ наносился на полированные торцы двух никелевых цилиндров (рис. 7.7). Толщина слоя равнялась 50 мкм, пористость 50—60%. Затем слои оксида прижимались друг к другу специальными пружинами. После разложения карбонатов и достижения давления меньше 10^{-5} мм расплывался бариевый геттер и лампа отпаивалась. Результаты измерения электропроводности на разных стадиях активации показаны на рис. 7.8. При измерениях температуру оксида

не поднимали выше 1100°K , чтобы не вызвать дополнительной активации оксида. Номера кривых I—VII соответствуют разным стадиям активации. На всех кривых, кроме I, хорошо видны две энергии активации. При температурах ниже излома преобладает электропроводность по зернам оксида, выше 800°K — по порам, заполненным свободными термоэлектронами. Энергия активации электропроводности по порам φ_2 должна быть больше, чем энергия активации в твердой фазе φ_1 , на величину электронного сродства полупроводника χ^*). На рис. 7.8 приведены вычисленные значения энергии активации для всех кривых. Если в первом приближении предположить, что эти механизмы электропроводности включены в электрическом отношении параллельно, то при вычислении φ_2 можно учесть влияние шунтирования пор зернами. Исправленные значения φ_2 также приведены на рис. 7.8. Для величины χ получаются значения $0,8$ — $1,1$ эв, хорошо согласующиеся с оптическими измерениями.

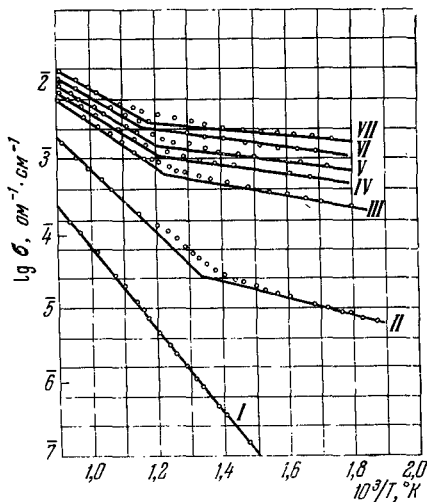


Рис. 7.8. Электропроводность пористого оксидного покрытия; цифрами показаны разные стадии активации [17].

	φ_1 ($T < 800^{\circ}\text{K}$)	φ_2 ($T > 800^{\circ}\text{K}$)	φ_2 исп.	φ_P
I	—	1,14	—	—
II	0,22	0,84	0,98	1,07
III	0,14	0,60	1,14	—
IV	0,12	0,54	1,24	1,10
V	0,11	0,56	0,96	0,90
VI	0,10	0,54	0,96	1,02
VII	0,09	0,48	0,94	0,87

χ получаются значения $0,8$ — $1,1$ эв, хорошо согласующиеся с оптическими измерениями.

*) Если у поверхности нет изгиба зон (см. гл. III, § 14).

По мере активирования увеличивается электропроводность и зерен оксида и электронного газа в порах, что естественно связать с увеличением концентрации электронов и подъемом уровня Ферми. Из рис. 7.8, однако, следует, что такое простое объяснение справедливо только качественно. Из эксперимента получается, что низкотемпературная электропроводность увеличивается в большее число раз, чем высокотемпературная. Это расхождение можно понять, если предположить, что в процессе активирования меняется не только уровень химического потенциала, но и величина χ . Однако в этом случае получается, что χ растет при активации, тогда как при адсорбции бария или адсорбции кислорода в процессе активации χ должно было бы уменьшаться*). Другое объяснение характера кривых на рис. 7.8 заключается в том, что приповерхностный слой, определяющий эмиссию, может отличаться от основного объема кристалликов из-за поверхностных состояний, разной концентрации донорных центров в объеме и у поверхности и т. п.

Весьма интересна и абсолютная величина электропроводности оксидного покрытия при низких температурах. При $T = 600^\circ \text{K}$ она у хорошо проактивированных образцов получается [17] до $10^{-3} - 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тогда как даже у окрашенных кристаллов BaO она значительно меньше (порядка $10^{-5} - 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, хотя, казалось бы, пористость может лишь увеличивать сопротивление).

Таким образом, объяснить экспериментальные данные по низкотемпературной электропроводности оксидного покрытия довольно трудно. Возможно, большую роль играют поверхностные явления или образование примесной зоны. Еще раз лишь отметим, что 1) по мере активации (особенно в начале) σ при низких температурах очень быстро растет, 2) данные разных авторов для низких температур расходятся между собой гораздо сильнее, чем для высоких. В то же время нет сомнения в том, что электропроводность имеет электронный характер. При заметной ионной проводимости оксидное покрытие должно было бы быстро разлагаться на сроке службы при отборе тока.

*) В эксперименте разница наклонов низкотемпературного и высокотемпературного участков остается более или менее постоянной.

Теперь вернемся к высокотемпературной составляющей электропроводности, которая преобладает и при рабочих температурах ОК. Лошес и Винк [17] на некоторых образцах наблюдали при самых высоких температурах уменьшение энергии активации электропроводности, появление участка кривых с меньшим наклоном. Они объяснили появление этого участка на кривой зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ возникновением большого отрицательного пространственного заряда в порах и соответственно большого положительного заряда на зернах оксида. Это приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов, эмиттированных зернами оксида. При высоких температурах, когда разность потенциалов в вакууме между поверхностью зерна и «серединой» поры становится больше, чем тепловая энергия электронов kT , длина свободного пробега электронов становится порядка дебаевской длины в вакууме $L_d = (kT/4\pi nq^2)^{1/2}$, а не порядка линейных размеров пор. В этом случае электропроводность будет пропорциональна $n^{1/2}$. Тогда и наклон кривой $\lg \sigma = f(1/T)$ должен уменьшаться в 2 раза по сравнению с наклоном при более низких температурах. Численные оценки, однако, показывают, что второй наклон σ должен проявляться при значительно более высоких температурах и концентрациях электронов [95]. Возможно, что на эксперименте слой оксида, нанесенные на разные керны (рис. 7.7), не всегда спекаются по всей площади.

Гипотеза Лошеса — Винка [17] относительно преобладания при высоких температурах электропроводности по порам оксида подверглась всесторонней проверке в последующих работах.

Когда пространственный заряд в порах слабо влияет на эмиттированные электроны, длина свободного пробега в вакууме не зависит от энергии электронов. Тогда [3] подвижность электронов

$$u = \frac{4}{3} \frac{ql}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (7.2.1)$$

Электропроводность

$$\sigma = qnu = \frac{4}{3} \frac{q^2nl}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (7.2.2)$$

где n — термодинамически равновесная концентрация электронов в порах,

$$n = Ne^{-\psi_0/kT} = 4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2} e^{-\psi_0/kT}. \quad (7.2.3)$$

Задача о вычислении электропроводности высокопористых материалов с газом свободных электронов в порах рассматривалась в работах [19—21]. При этом реальную сложную систему кристаллов и пор, напоминающую под микроскопом неправильные трехмерные кружева, заменяют какой-то геометрически более простой моделью.

Наиболее простой (и вместе с тем, видимо, наиболее далекой от действительности) является модель плоских пор, расположенных перпендикулярно к направлению электрического поля \mathcal{E} . Результирующий ток возникает потому, что электроны, идущие против поля, частично отбрасываются назад разностью потенциалов на поре:

$$j = j_e \left[1 - \exp \left(-\frac{q\mathcal{E}d}{kT} \right) \right] \approx j_0 \frac{q\mathcal{E}d}{kT}, \quad (7.2.4)$$

где d — расстояние между соответствующими плоскостями, j_e — плотность тока эмиссии

$$j_e = \frac{1}{4} qn\bar{v} = qn \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}. \quad (7.2.5)$$

Подставляя (7.2.5) в (7.2.4), мы получаем для электропроводности выражение, аналогичное (7.2.2), в котором нужно считать, что длина свободного пробега $l = \frac{3}{4}d$.

Задача для плоских пор, расположенных перпендикулярно к направлению электрического поля, решается и с учетом пространственного заряда электронов в порах. Максимальная потенциальная энергия электронов ψ_0 по середине поры может быть найдена из формулы [22]

$$\frac{d}{L_D} = 2^{3/2} e^{\psi_0/kT} \operatorname{arctg} (e^{\psi_0/kT} - 1)^{1/2}, \quad (7.2.6)$$

где $L_D = \left(\frac{kT}{4\pi nq^2} \right)^{1/2}$ — дебаевская длина при концентрации свободных электронов у стенки поры. Электропроводность

с учетом пространственного заряда равна

$$\sigma = \frac{ieqd}{kT} e^{-\psi_0/kT} = \frac{ieqL_{Д}}{kT} \cdot \frac{d}{L_{Д}} e^{-\psi_0/kT}. \quad (7.2.7)$$

Задаваясь разными значениями ψ_0/kT , можно из (7.2.6) вычислить $d/L_{Д}$ и из (7.2.7) σ . Электропроводность как функция расстояния d имеет максимум [21] при $\psi_0/kT = 0,853$, $d/L_{Д} = 3,7$ и $l_{\max} = 1,21 L_{Д}$ в (7.2.2). В случае большого пространственного заряда, когда $\psi_0/kT \gg 1$:

$$\sigma = 2^{1/2} \pi \frac{ieqL_{Д}}{kT} = \frac{1}{2} q \left(\frac{n}{m} \right)^{1/2}. \quad (7.2.8)$$

Из сравнения (7.2.2) и (7.2.8) следует, что энергия активации электропроводности должна уменьшаться при высоких температурах в 2 раза.

Для цилиндрических пор, параллельных вектору \mathcal{E} , длина свободного пробега l оказывается равной диаметру поры*). Из приближенного решения задачи с пространственным зарядом [21] получается, что электропроводность максимальна, когда диаметр поры равен $\sim 5 L_{Д}$; σ_{\max} получается таким, как у поры с равномерным распределением заряда с диаметром $\sim 1,7 L_{Д}$.

Хотя простые геометрические модели дают возможность рассмотреть влияние пространственного заряда, более реалистической, особенно при большой пористости, является модель, в которой зерна оксида и поры рассматриваются как система, аналогичная плазме. Роль ионов, нейтрализующих пространственный заряд электронов и являющихся центрами рассеяния, играют кристаллики оксида со средним диаметром около 1 мкм [23]. Если сферы радиусом, равным дебаевской длине $L_{Д}$, описанные вокруг зерен, заполняют все пространство пор, то плотность свободных электронов в порах можно считать постоянной и вычислить длину свободного пробега по формуле [19]

$$l = \frac{1}{\sum n_i s_{i\perp}} = \frac{1}{1-p} \cdot \frac{\sum n_i v_i}{\sum n_i s_{i\perp}}, \quad (7.2.9)$$

*) Модель с плоскостями, параллельными \mathcal{E} , приводит к бесконечно большой длине свободного пробега.

где n_i — число зерен оксида в единице объема, имеющих максимальное поперечное сечение (усредненное по углам) $\bar{s}_{i\perp}$ и объем v_i , p — пористость.

Если считать, что зерна имеют форму шара радиусом r_i , то

$$l = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{1-p} \frac{\sum n_i r_i^3}{\sum n_i r_i^2} \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{\bar{r}}{1-p}, \quad (7.2.10)$$

где \bar{r} — некоторый средний радиус кристалликов.

Из (7.2.10) получается, что при пористости $p = 80\%$ и $\bar{r} \sim 0,5$ мкм длина свободного пробега электронов должна быть около 3,5 мкм *).

При высоких температурах, когда дебаевская длина L_D становится существенно меньше длины свободного пробега l , в рассматриваемой модели нужно учесть, во-первых, неравномерность распределения электронов по порам, во-вторых, дополнительное рассеяние на зернах, как заряженных центрах. Эта задача, однако, еще не решена.

Из (7.2.4) — (7.2.5) следует, что ричардсоновская работа выхода оксида должна совпадать с энергией активации электропроводности, поскольку концентрация n — единственная величина, экспоненциально зависящая от температуры, входит линейно в j и σ **). Для проверки этого вывода была изготовлена [17] лампа по способу, аналогичному представленному на рис. 7.7, но с раздвигающимися кернами. Между разведенными кернами мог вставляться анод для измерения тока эмиссии j при разных температурах. Электропроводность σ измерялась при сведенных и прижатых кернах. Совпадение ричардсоновской работы выхода с энергией активации ϕ_2 (с учетом

*) Выдвинуто заманчивое предположение [24, 25], пока не реализованное экспериментально, использовать искусственную плазму, состоящую из мелких кристалликов оксида, взвешенных в инертном газе, в качестве рабочего тела в магнитогидродинамических генераторах электрической энергии, чтобы получить необходимую большую электропроводность при сравнительно низких температурах.

**) Напомним, что плотность тока эмиссии оксидного покрытия отличается от плотности тока эмиссии зерен (7.2.5) множителем γ , учитывающим увеличение эффективной эмиттирующей поверхности.

шунтирующего действия зерен), как видно из таблицы к рис. 7.8, получилось вполне удовлетворительным на всех этапах активирования оксида.

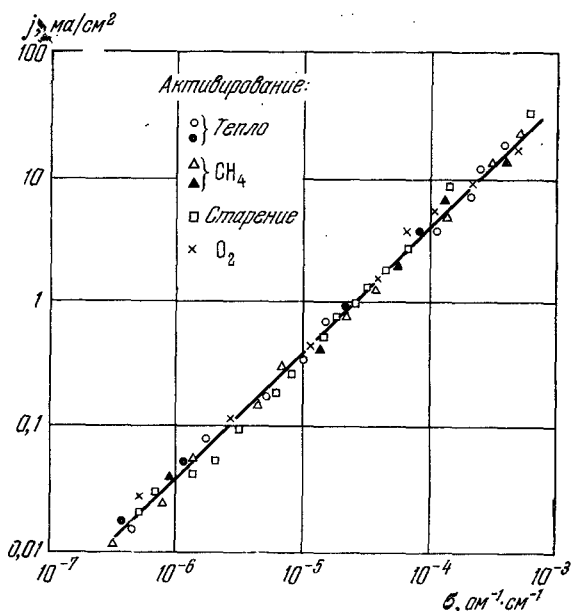


Рис. 7.9. Пропорциональность проводимости и эмиссии (BaSr)O при разном активировании и отравлении [26].

Из написанных выше формул следует, что отношение электропроводности к току эмиссии должно равняться [20]

$$\frac{\sigma}{j} = \frac{4}{3} \cdot \frac{q l}{k T} \frac{1}{\gamma}. \quad (7.2.11)$$

При $T = 1000^\circ \text{K}$ из (7.2.11) получаем, что

$$\frac{\sigma}{j} = 1,55 \cdot 10^{-3} \frac{l(\text{мк})}{\gamma} \left(\frac{\text{см}}{\text{е}} \right). \quad (7.2.12)$$

Для измерения отношения σ/j в [26] карбонаты напылялись на керамику из MgO, на которую предварительно накручивались по спирали две платиновые проволоочки.

Электропроводность измерялась по сопротивлению между проволочками. Для определения эмиссии строилась зависимость $I_a = f(V_a^{3/2})$, а затем проводилась прямая с наклоном на 20% меньшим, чем начальный наклон, до пересечения с экспериментальной характеристикой.

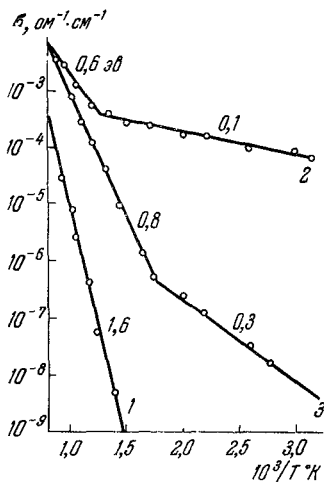


Рис. 7.10. Температурная зависимость электропроводности по [28]:

1, 2 — на разных стадиях активации током; 3 — при ухудшении контакта между слоями.

Все измерения проводились при температуре 700° С. Различные степени активности получались путем нагрева, активирования метаном ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ тор) или дезактивирования кислородом при более высокой температуре (800—860° С). Как видно из рис. 7.9, пропорциональность между эмиссией и электропроводностью сохраняется при изменении каждой из величин на три порядка. Из рис. 7.9 получается, что $\sigma/j = 25 \times 10^{-3}$ см/в. Это значительно больше, чем можно было ожидать из (7.2.12), если считать, что l равно нескольким микронам и $\gamma = 2 \div 4$. По-видимому, как отмечалось [27], когда имеется большая открытая поверхность, существенную роль может играть ток в вакууме над поверхностью оксида, если при измерении электропроводности к аноду не прикладывается большое отрицательное напряжение.

Меньшие значения σ/j (около $2 \div 3 \cdot 10^{-3}$ см/в) при 1000° К получены в [28] на лампе с двумя кернами, которые на время измерения электропроводности прижимались друг к другу. Характерные температурные зависимости электропроводности из [28] на разных стадиях активирования током, показаны на рис. 7.10 (кривые 1 и 2). Кривая 3 на рис. 7.10 получена при ухудшении контакта между слоями и некоторого дезактивирования в процессе измерений.

Для проверки гипотезы Лопеса — Винка в [29] измерялась электропроводность оксида в вакууме и в ксеноне при давлениях 0,5 и 25 атм. При большем давлении всегда наблюдалось уменьшение электропроводности в 3—4 раза при 1000° К вследствие рассеяния электронов в порах на атомах Хе. Это по порядку величины совпадает с тем, что следовало ожидать при известных [30] сечениях рассеяния медленных электронов на Хе*). Однако более точное сравнение затруднено тем, что при заполнении лампы ксеноном происходила некоторая активировка оксида и увеличивалась электропроводность при низких температурах.

Важную дополнительную информацию о характере проводимости можно получить из термоэлектродвижущей силы оксида, а также по измерениям в магнитном поле.

§ 3. Термо-э.д.с. оксидного покрытия

Известно, что когда между разомкнутыми концами образца имеется разность температур ΔT , возникает электродвижущая сила ΔV , пропорциональная разности температур. Термоэлектродвижущей силой α называется отношение $\Delta V/\Delta T$.

Чтобы лучше представить, каким образом возникает термо-э.д.с. в порах оксидного покрытия, рассмотрим два параллельных эмиттирующих электрода (рис. 7.11). Если температуры электродов равны, то результирующий ток отсутствует при равенстве уровней Ферми обоих электродов. Если затем увеличить температуру одного из электродов, то возникает результирующий поток электронов с горячего электрода на холодный. Чтобы ток равнялся нулю, нужно приложить к промежутку задерживающую разность потенциалов ΔV . Тогда ток с горячего электрода (пусть для определенности $\varphi_x > \varphi_r$)

$$j_r = AT_r^2 \exp \left[-\frac{\varphi_x + q\Delta V}{kT_r} \right], \quad (7.3.1)$$

*) Интересно отметить, что, измеряя длину свободного пробега электронов в порах оксида в вакууме и в газе, можно было бы довольно точно определить сечение рассеяния электронов при энергиях порядка 0,1 эв и, таким образом, заполнить пробел между высокочастотными методами (энергия электронов $\sim 0,025$ эв) и резонансными (энергии больше $\sim 0,5$ эв).

а с холодного электрода на горячий идет ток

$$j_x = AT_x^2 \exp \left[-\frac{\Phi_x}{kT_x} \right]. \quad (7.3.2)$$

Приравнивая $j_r = j_x$, мы найдем полную электродвижущую силу ΔV . Деля ее на $\Delta T = T_r - T_x$, получаем, что

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{k}{q} \left(\frac{\Phi}{kT} + 2 \right). \quad (7.3.3)$$

Отметим, что термо-э.д.с. определяется полной работой выхода, и в нее не входит, как можно было на первый взгляд ожидать, производная от работы выхода по температуре ($d\Phi/dT$).

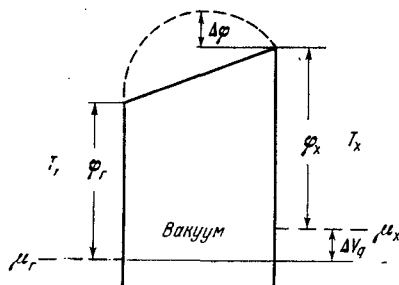


Рис. 7.11. К возникновению термо-э.д.с. в порах оксидного покрытия.

определять коэффициент Пельтье Π как отношение потока энергии к току

$$\Pi \equiv \frac{Q_p}{I}, \quad (7.3.4)$$

то термо-э.д.с.

$$\alpha \equiv \frac{\Pi}{T}. \quad (7.3.5)$$

В вакууме коэффициент Пельтье равен

$$\Pi = \frac{1}{q} (\Phi + \bar{E}_{пт}), \quad (7.3.6)$$

где $\bar{E}_{пт}$ — средняя кинетическая энергия электронов в потоке. Аналогично для невырожденного полупроводни-

В термодинамике необратимых процессов показывается [31], что величина α связана с потоком энергии, переносимой током в изотермических условиях. А именно, если отсчитывать энергию относительно уровня Ферми и

ка с одним сортом носителей, например электронами, имеем

$$\Pi = \frac{1}{q} (\mu + \bar{E}_{\text{пт}}), \quad (7.3.7)$$

где μ — расстояние от уровня Ферми до дна зоны проводимости,

$$\alpha = \frac{k}{q} \left(\frac{\mu}{kT} + \frac{E_{\text{пт}}}{kT} \right). \quad (7.3.8)$$

Учитывая, что средняя кинетическая энергия эмитированных электронов в потоке равна $2kT$, мы

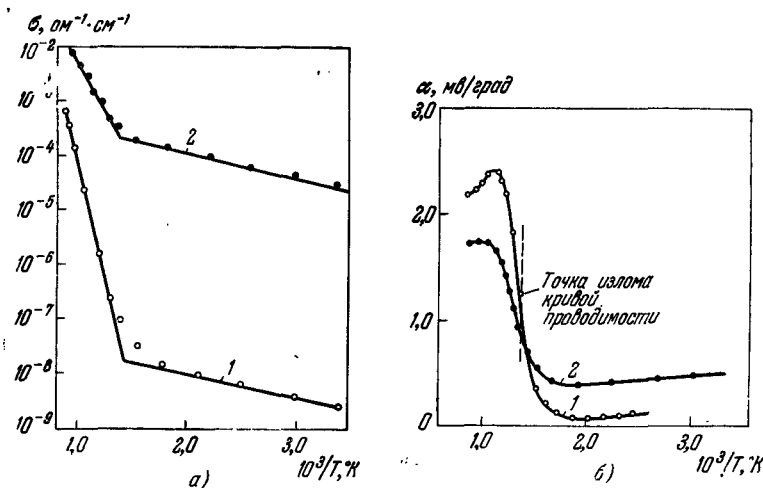


Рис. 7.12. Электропроводность (а) и термо-э.д.с. (б) (BaSr)O [32]:
1 — до активации; 2 — после активации.

убеждаемся, что (7.3.8) для электронов в вакууме совпадает с (7.3.3).

Когда пространственный заряд велик и изменяет распределение потенциалов в вакууме, как показано на рис. 7.11 пунктиром, термо-э.д.с. увеличивается, как если бы работа выхода выросла на величину максимального потенциала $\Delta\phi$, создаваемого пространственным зарядом.

Термо-э.д.с. оксидного покрытия впервые подробно исследовалась Юнгом [32]. На рис. 7.12, а и б приведены

значения электропроводности и термо-э.д.с. оксида для одного из образцов в [32]. Оксид находился между двумя никелевыми кернами, как на рис. 7.7. После разложения карбонатов, откачки и непродолжительной (1 час) активировки прогревом при 1150°K снимались температурные зависимости электропроводности и термо-э.д.с. (светлые кружочки на рис. 7.12, а и б). Затем образец длительное время активировался пропусканием тока до состояния с наибольшей активностью (электропроводностью). И снова снималась температурная зависимость α и σ (темные кружочки на рис. 7.12, а и б). При измерении оксид нагревался до температуры более низкой, чем температура активации, поэтому результаты хорошо воспроизводились.

Так же как на кривых электропроводности, на рис. 7.12, б видны две области изменения термо-э.д.с.: низкотемпературная область со сравнительно небольшой термо-э.д.с. и высокотемпературная область с большими α (около 2 мв/град). Переход от низкотемпературной области термо-э.д.с. к высокотемпературной происходит при той же температуре, что и излом на кривой электропроводности. С точки зрения Лопеса — Винка термо-э.д.с. в области преобладания электропроводности по порам должна быть больше, чем в области преобладания электропроводности по зернам, так как в (7.3.8) при низкой температуре μ равно расстоянию от уровня Ферми до дна зоны проводимости, при высокой температуре в (7.3.3) входит полная работа выхода $\phi = \mu + \chi$, где χ — сродство к электрону.

Далее, если представить ϕ и μ в виде суммы некоторой постоянной и члена, линейно зависящего от температуры, то наклоны прямолинейных участков на кривой зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ и α от $1/T$ должны быть равны. В высокотемпературной области, действительно, эти наклоны получаются близкими на достаточном расстоянии от точки излома; в низкотемпературной области значения энергии активации, полученные по σ и α , часто значительно расходятся между собой.

Из абсолютной величины термо-э.д.с. можно определить работу выхода оксида. По данным Юнга хорошо проактивированные образцы с электропроводностью при 1000°K $2-5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ имеют термо-э.д.с. $\sim 2,0 \text{ мв/град}$.

Это по (7.3.3) соответствует *) полной работе выхода $\varphi \approx 1,8$ эв. Полученное значение φ хорошо согласуется с измерениями работы выхода по току эмиссии при $A = 120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \text{град}^{-1}$. Еще лучшее согласие получится, если ввести поправку на эффективную эмиттирующую поверхность оксида. Для активированного оксида при высоких температурах α уменьшается, как и следует из (7.3.3), при низких температурах α обычно тоже уменьшается [33, 34]. Аналогичная зависимость термо-э.д.с. от температуры получена и в других работах [21, 35, 36].

В переходной области температур, когда оба механизма электропроводности имеют сравнимую величину, термо-э.д.с. оксида можно приближенно вычислить, считая, что они «включены параллельно»,

$$\alpha = \frac{\alpha_z \sigma_z + \alpha_{п} \sigma_{п}}{\sigma_z + \sigma_{п}}, \quad (7.3.9)$$

где значок «з» относится к зернам оксида, «п» — к порам.

Из (7.3.9) следует, что коэффициент Пельтье для тепла, поглощаемого на границе пористого оксида с вакуумом, равен

$$P_{\text{ов}} = \frac{\varphi + 2kT}{q} - \alpha T = \frac{\sigma_z}{\sigma_z + \sigma_{п}} (\alpha_{п} - \alpha_z). \quad (7.3.10)$$

Подведем некоторый итог рассмотрению термо-э.д.с. оксида. При высоких температурах эксперимент очень хорошо согласуется с предположением о преобладании электропроводности свободных электронов в порах.

При низких температурах наблюдается большой разброс данных. Не всегда большим значениям электропроводности соответствует меньшая термо-э.д.с. Не всегда и процесс активации слоя оксида сопровождается уменьшением термо-э.д.с. Иногда термо-э.д.с. получается очень малой (0,15—0,2 мв/град), что по теории должно соответствовать очень большим концентрациям носителей (начало вырождения электронного газа). Отметим также, что на хорошо проактивированных слоях, несмотря на большую пористость, наблюдаются при низких температурах значения электропроводности значительно

*) Напомним, что величина $k/q = 86,2 \text{ мкв/град}$.

бóльшие, чем на специально окрашенных кристаллах ВаО. Все это плохо согласуется с формулами для объемной электропроводности и легче объяснить, предполагая, что при низких температурах у пористых покрытий с развитой поверхностью преобладает проводимостью по поверхности зерен [95].

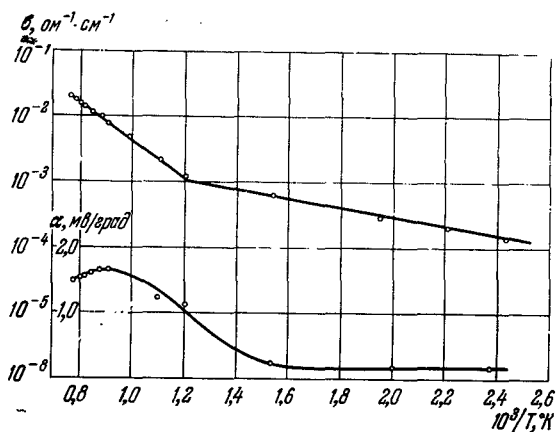


Рис. 7.13. Температурная зависимость электропроводности и термо-э.д.с. оксидного покрытия, полученного разложением слоя карбонатов повышенной плотности ($\sim 2 \text{ г/см}^3$) [95].

Как уже отмечалось, в последнее время технологи стремятся максимально увеличить плотность оксидного покрытия катодов. На рис. 7.13 показаны температурные зависимости электропроводности и термо-э.д.с. для оксида, полученного разложением (под некоторым давлением) слоя карбонатов с высокой плотностью ($\sim 2 \text{ г/см}^3$) [95]. Из рис. 7.13 сразу видно, что у плотных покрытий имеются те же два механизма электропроводности, как и у более пористых. У применяющихся плотных покрытий при рабочих температурах катодов ($100^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ К) также преобладает электропроводность свободных электронов в порах*). С увеличением плотности покрытий у хорошо про-

*) Кроме сверхплотных слоев, наносимых газоматронах.

активированных образцов увеличивается электропроводность по зернам, и переход к высокотемпературному механизму электропроводности происходит при более высоких температурах. С ростом плотности уменьшается и средняя длина пробега свободных электронов в порах от 2,5—4,5 до 1,5—2,5 мкм.

§ 4. Эффект Холла. Изменение сопротивления пористого оксидного покрытия в магнитном поле

Для изучения механизма проводимости целесообразно исследовать прохождение тока при разных внешних воздействиях: магнитные поля, градиенты температуры, деформации и т. п. Благодаря большой подвижности электронов в порах гальваномагнитные эффекты в оксидном покрытии легко измеряются при высоких температурах и дают возможность определять работу выхода зерен и длину свободного пробега электронов в порах.

В изотропном веществе направление вектора плотности тока \mathbf{j} совпадает с направлением напряженности электрического поля \mathcal{E} . Если приложить магнитное поле \mathbf{H} , перпендикулярное к \mathcal{E} , то появится еще сила Лоренца. В результате действия этих двух сил, ток, во-первых, изменится по величине, во-вторых, будет отклоняться от направления \mathcal{E} на некоторый угол β , называемый холловским углом (рис. 7.14). Электропроводность становится величиной тензорной, так что

$$j_x = \sigma_{xx}\mathcal{E}_x + \sigma_{xy}\mathcal{E}_y, \quad j_y = \sigma_{yx}\mathcal{E}_x + \sigma_{yy}\mathcal{E}_y. \quad (7.4.1)$$

В изотропном материале $\sigma_{xx} \equiv \sigma_{yy}$ и не зависит от изменения направления вектора \mathbf{H} . Недиagonальные элементы тензора электропроводности σ_{xy} и σ_{yx} меняют свой знак при изменении направления магнитного поля. Кроме того, можно показать [31], что $\sigma_{yx} = -\sigma_{xy}$.

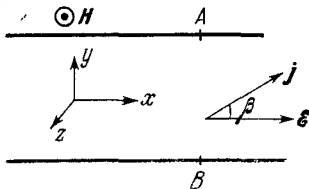


Рис. 7.14. Электрическое поле и ток в поперечном магнитном поле H_z .

Для конкретного вычисления кинетических коэффициентов σ_{xx} и σ_{xy} в нашем случае необходимо прежде всего выбрать какую-то модель геометрии пор и зерен. Наиболее простой оказывается модель, в которой рассмотрение всех возможных вариантов геометрии пор и углов вылета электронов заменяется введением некоторой статистической длины свободного пробега l . Пока в порах нет значительного пространственного заряда, можно считать концентрацию свободных электронов постоянной, а длину свободного пробега не зависящей от энергии. В этом случае можно пользоваться непосредственно кинетическим уравнением, хорошо известным из теории газов и твердого тела [37].

Кинетическое уравнение для однородного электронного газа с учетом электрического поля и силы Лоренца имеет вид

$$-\frac{q}{m} \left\{ \mathcal{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}\mathbf{H}] \right\} \nabla_v f = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (7.4.2)$$

где f — функция распределения электронов в пространстве скоростей, $\tau = \frac{l}{|v|}$ — время релаксации функции распределения, $f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT}$ — равновесная максвелловская функция распределения, n — концентрация электронов.

В настоящем параграфе мы рассмотрим случай слабых электрических полей, которые не изменяют концентрации электронов в порах, а создают небольшую неравновесную добавку к равновесной функции распределения f_0 . Случай сильного электрического поля будет обсуждаться в следующем параграфе. Кроме того, для простоты будем считать, что магнитное поле сравнительно невелико.

В последнем случае уравнение (7.4.2) можно решать методом итерации. Предположим, что вектор \mathcal{E} направлен по оси x , а \mathbf{H} — по оси z . Вначале считаем, что $\mathbf{H} = 0$, и находим первую поправку к функции распределения

$$(f - f_0)_1 \equiv \Delta f_1 = q\tau v_x \mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (7.4.3)$$

В линейном приближении по H

$$\Delta f_2 = \frac{q^2 \tau^2}{mc} \mathcal{E}_x \frac{\partial i_0}{\partial E} v_y H. \quad (7.4.4)$$

В квадратичном приближении по H

$$\Delta f_3 = - \frac{q^3 \tau^3}{m^2 c^2} \mathcal{E}_x \frac{\partial i_0}{\partial E} v_x H^2. \quad (7.4.5)$$

Плотность тока j выражается через неравновесную функцию распределения:

$$j = q \int v \Delta f dv_x dv_y dv_z. \quad (7.4.6)$$

Подставляя (7.4.3) — (7.4.5) в (7.4.6), находим, что

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 \left(1 - \frac{9\pi}{16} \frac{u^2 H^2}{c^2} \right), \quad (7.4.7)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_0 \frac{3\pi}{8} \frac{uH}{c}, \quad (7.4.8)$$

где σ_0 и u — электропроводность и подвижность в отсутствие магнитного поля.

Таким образом, измеряя гальваномагнитные коэффициенты в слабых магнитных полях *), можно определить подвижность и концентрацию электронов в порах, а следовательно, и полную работу выхода зерен. Для измерения σ_{xy} оксид наносится на изолирующую керамику (обычно MgO) и измеряется поперечная разность потенциалов (V_{AB} на рис. 7.14), при прохождении тока j_x в поперечном магнитном поле. Так как $j_y = 0$, то

$$\mathcal{E}_y = - \frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{xx}} \mathcal{E}_x \approx - \frac{\sigma_{yx}}{\sigma_0^2} j_x. \quad (7.4.9)$$

*) Из (7.4.3) — (7.4.5) ясно, что малым параметром, по которому производилось разложение, является величина $\frac{qH}{mc} \tau$. Так как $\frac{qH}{mc}$ равно ω_H — круговой частоте вращения электрона в магнитном поле, то $\frac{qH}{mc} \tau$ есть угол, на который электрон в среднем успевает закрутиться в магнитном поле за время между двумя столкновениями.

Постоянной Холла R_x называется величина $\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_0^2 H}$.

В нашем случае

$$R_x = \frac{\sigma_{yx}}{\sigma_0^2 H} = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{qnc}. \quad (7.4.10)$$

Таким образом, эффект Холла дает возможность определять концентрацию электронов n .

Изменение сопротивления в магнитном поле — эффект, квадратичный по H . Величина эффекта зависит от условий на границах образца. Если ток j_y через боковые поверхности образца равен нулю, то возникает холловское поле E_y , которое также влияет на составляющую тока j_x . В этом случае

$$j_x = \left(\sigma_{xx} + \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_{xx}} \right) \mathcal{E}_x = \sigma_0 \left[1 - \frac{u^2 H^2}{c^2} \cdot \frac{9\pi}{16} \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) \right] \mathcal{E}_x, \quad (7.4.11)$$

и относительное увеличение сопротивления

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{9\pi}{16} \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) \frac{u^2 H^2}{c^2}. \quad (7.4.12)$$

Если тонкий образец находится в поперечном магнитном поле между двумя хорошо проводящими кернами, то поперечное холловское поле \mathcal{E}_y будет равно нулю (везде за исключением несущественной узкой области у краев). В этом случае согласно (7.4.7) изменение сопротивления в магнитном поле

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{9\pi}{16} \frac{u^2 H^2}{c^2}. \quad (7.4.13)$$

Эффект Холла для оксидного покрытия измерялся в работах [15, 16, 38, 39]. Значение подвижности для образцов разной плотности получается [39] при 972° К в пределах от $5,3 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{е}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ($l = 0,35 \text{ мкм}$) для образца ВаО, полученного разложением спрессованного карбоната, до $6,1 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{е}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ($l = 4 \text{ мкм}$) для покрытия, полученного разложением обычного двойного карбоната. Холловская концентрация растет при высоких температурах с той же энергией активации, как и электропровод-

ность [39]. Вычисленная длина свободного пробега в большинстве случаев меняется с температурой довольно медленно, во всяком случае по сравнению с концентрацией. Однако, к сожалению, во всех опубликованных измерениях эффекта Холла образцы имели свободную поверхность, так что часть тока проводимости могла идти не только по порам и зернам, но и снаружи оксида в вакууме [27]. Так как электроны с большими подвижностями вносят непропорционально большой вклад в постоянную Холла, иногда [38] получаются подвижности до $10^6 \text{ см}^2 \times \times \text{e}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, что соответствует кажущейся длине свободного пробега около 100 мкм. Поэтому полученные значения концентрации могут иметь большую погрешность. Однако качественно измерения постоянной Холла указывают на значительную роль электронов в порах, так как у монокристаллов ВаО при таких высоких температурах подвижность получается по крайней мере на три порядка меньше и не превышает $10 \text{ см}^2 \cdot \text{e}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Изменение сопротивления в поперечном магнитном поле измерялось в [38, 39] с холловским полем (7.4.12) и в [19, 21, 35, 36, 40] без холловского поля (7.4.13). Остановимся подробнее на последних работах, так как в [38, 39] существенный вклад в наблюдавшийся на эксперименте эффект мог вносить ток свободных электронов в вакууме над поверхностью оксида.

На рис. 7.15 показана зависимость изменения сопротивления [36] тонкого слоя пористого оксида между двумя тиксельными кернами от величины магнитного поля при

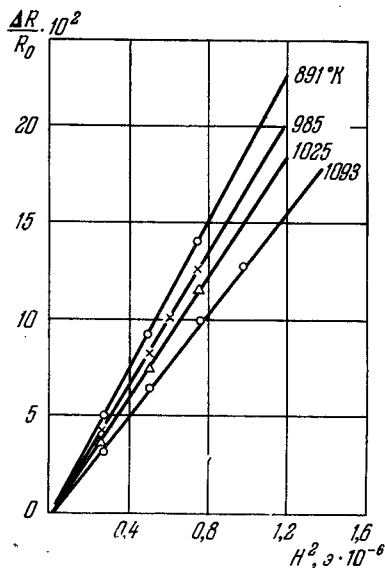


Рис. 7.15. Зависимость $\frac{\Delta R}{R_0}$ от H при разных температурах [36].

высоких температурах*). Измерения производились на образцах кальций-стронциевого оксида (40% SrO и 60% CaO), который меньше спекается, чем BaO или (BaSr)O. Поэтому переход к высокотемпературному механизму электропроводности в (SrCa)O происходит при более низкой температуре (500—600° K), а при высоких температурах слабее сказывается шунтирующее действие зерен оксида.

Как и следует из теории, увеличение сопротивления пропорционально H^2 . По наклону прямых на рис. 7.15 можно определить подвижность и длину свободного пробега электронов. Длина свободного пробега получается для разных образцов в пределах 2,5—5 мкм. Она слабо уменьшается с ростом температуры, видимо, вследствие дополнительного рассеяния электронов кулоновским полем зерен оксида, заряд которых быстро растет с температурой параллельно с увеличением концентрации свободных электронов в порах. Подвижность электронов получается порядка $2-5 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, она уменьшается с ростом температуры согласно (7.2.1). Зная подвижность и электропроводность, можно вычислить концентрацию свободных электронов в порах и работу выхода зерен оксида. Полученные таким образом значения работы выхода ϕ показаны на рис. 7.16; они очень хорошо согласуются со значениями работы выхода, вычисленными из термо-э.д.с. (7.3.3) для тех же образцов. Очень близкие значения работы выхода получаются и по измерениям эмиссии на том же карбонате и аналогичном материале зерна после полного активирования оксида током [36]. Это видно из рис. 7.16, на котором показаны значения работы выхода для (CaSr)O, вычисленные из тока насыщения в режиме одиночных импульсов и в статическом режиме при более низких температурах. Хотя наружная поверхность оксидного покрытия и поры, окруженные со всех сторон зернами, не находятся в полностью одинаковых условиях, систематическое совпадение работы выхода на хорошо активированных стабильных образцах свидетельствует, во-первых, об однородности зерен по работе

*) При очень низких температурах далеко за изломом на кривых электропроводности и термо-э.д.с. изменение сопротивления в магнитном поле не наблюдалось.

выхода, во-вторых, о том, что эта работа выхода для зерен в условиях хорошего вакуума получается стабильной после активирования током.

Следует отметить, что метод измерения работы выхода по изменению сопротивления в магнитном поле является одним из самых точных методов измерения полной (термодинамической) работы выхода оксида. По сравнению

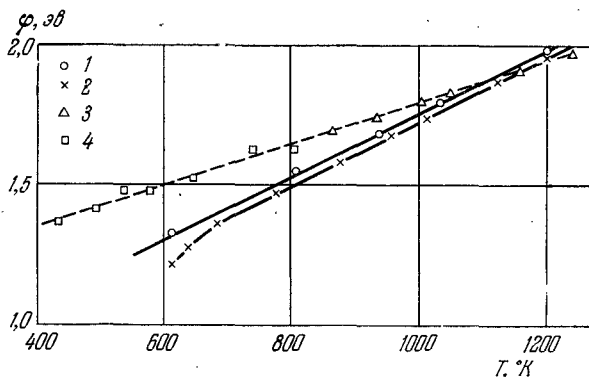


Рис. 7.16. Зависимость работы выхода ϕ от температуры для $(\text{CaSr})\text{O}$ [36]:

1 — из измерений σ и $\frac{\Delta R}{R}$ (H^2), 2 — из измерений α , 3 — по эмиссии в режиме одиночных импульсов, 4 — по эмиссии в статическом режиме.

с эмиссионными методами он не чувствителен к неоднородностям, увеличению эффективной эмиттирующей поверхности, концентрации поля на остриях и другим факторам, влияющим на величину тока насыщения и на наклон прямых Шоттки. Некоторая ошибка при определении ϕ по $\Delta R/R$ может быть связана с существованием наряду с электропроводностью по порам σ_{Π} второго механизма электропроводности — по зернам оксидного покрытия σ_3 . Если считать, что обе электропроводности «соединены параллельно», то измеренная подвижность будет меньше истинной подвижности в порах

$$u_{\text{изм}} = u_{\Pi} \left(\frac{\sigma_{\Pi}}{\sigma_3 + \sigma_{\Pi}} \right)^{1/2}, \quad (7.4.14)$$

а измеренная концентрация больше истинной

$$n_{\text{изм}} = n_{\text{п}} \left(\frac{\sigma_3 + \sigma_{\text{п}}}{\sigma_{\text{п}}} \right)^{3/2}. \quad (7.4.15)$$

Из (7.4.15) следует, что ошибка в работе выхода $\delta\varphi$ будет равна

$$\delta\varphi = -\frac{3}{2} kT \ln \left(1 + \frac{\sigma_3}{\sigma_{\text{п}}} \right), \quad (7.4.16)$$

$$\delta\varphi = -\frac{3}{2} kT \frac{\sigma_3}{\sigma_{\text{п}}} \quad \text{при} \quad \frac{\sigma_3}{\sigma_{\text{п}}} \ll 1. \quad (7.4.16a)$$

Таким образом, ошибка измерения работы выхода даже при $\sigma = \sigma_{\text{п}}$ не может быть больше kT , а при высоких температурах должна быть значительно меньше.

Шунтирующее действие зерен значительно сильнее сказывается на величине термо-э.д.с. и, следовательно, работе выхода, вычисляемой из термо-э.д.с.,

$$\alpha_{\text{изм}} = \alpha_{\text{п}} - \frac{\sigma_3}{\sigma_3 + \sigma_{\text{п}}} (\alpha_{\text{п}} - \alpha_3), \quad (7.4.17)$$

откуда

$$\delta\varphi_{\alpha} = -\frac{\sigma_3}{\sigma_3 + \sigma_{\text{п}}} \frac{\alpha_{\text{п}} - \alpha_3}{k/q} kT. \quad (7.4.18)$$

Вследствие наличия большого множителя $(\alpha_{\text{п}} - \alpha_3)/(k/q)$ ошибка в измерении работы выхода из термо-э.д.с. даже при малых $\sigma_3/\sigma_{\text{п}}$ может быть значительно больше, чем kT . Все сказанное хорошо заметно и на экспериментальных данных. Например, на рис. 7.16 видно, что при низких температурах кривая работы выхода, полученная по термо-э.д.с., раньше отклоняется вниз, чем кривая работы выхода, вычисленная из $\Delta R/R$ и δ .

В области температур, где электропроводность по зернам дает заметный вклад в общую электропроводность, наблюдается уменьшение термо-э.д.с. в поперечном магнитном поле. Это связано с тем, что в магнитном поле увеличивается сопротивление пор и растет соответственно доля тока, идущего по зернам оксида. В [35] сделана попытка использовать этот эффект для определения вклада

каждого механизма проводимости в общий ток. Если считать, что в магнитном поле меняется только электропроводность по порам, и пренебречь незначительным увеличением термо-э.д.с. пор в магнитном поле, то

$$\sigma(H) = \sigma_3 + \sigma_{II}(H), \quad (7.4.19)$$

$$\alpha(H) = \frac{\alpha_3 \sigma_3 + \alpha_{II} \sigma_{II}(H)}{\sigma(H)}. \quad (7.4.20)$$

Обозначив через α_0 и σ_0 полную термо-э.д.с. и электропроводность при $H = 0$ и введя обозначение $\alpha_0/\alpha_{II} = \beta$, получим из (7.4.19) и (7.4.20), что

$$\beta = \frac{1 - \sigma(H)/\sigma_0}{1 - \sigma(H)\alpha(H)/\sigma_0\alpha_0} \quad (7.4.21)$$

и

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_0} = \frac{1 - \beta}{1 - \beta\alpha_3/\alpha_0}. \quad (7.4.22)$$

Из (7.4.21) следует, что если выбранная модель правильна то $\alpha(H)$ и $\sigma(H)$ должны меняться таким образом, что величина β в (7.4.21) остается постоянной. Тогда из (7.4.22) можно вычислить относительный вклад электропроводности по зернам оксида. На рис. 7.17 показана [35] зависимость $\beta(H)$, вычисленная по экспериментальным данным. При высоких температурах отношение σ_3/σ_0 , вычисленное таким образом из (7.4.22), часто получается меньше 5%.

В ряде случаев изменение термо-э.д.с. в магнитном поле настолько мало, что его вообще трудно измерить. Это доказывает, что электропроводность по порам является доминирующим механизмом электропроводности.

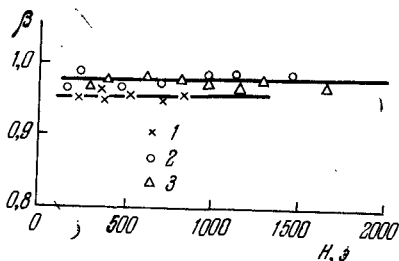


Рис. 7.17. Зависимость β от магнитного поля для разных температур [35]:

1—494° С, 2—740° С, 3—827° С.

§ 5. Электропроводность пористого оксидного покрытия в сильных электрических полях

В импульсном режиме с оксидного покрытия может сниматься ток значительно больший, чем ток эмиссии с зерен, вследствие увеличения эмиттирующей поверхности и эффекта Шоттки. Возникает вопрос: каким образом этот ток будет подводиться к наружной поверхности оксида, какова будет электропроводность оксидного покрытия в этих условиях?

Уже Лешес и Винк [17] отмечали, что в сильном электрическом поле вследствие насыщения тока в порах вольт-амперная характеристика оксидного покрытия должна отклоняться от закона Ома в сторону оси напряжений. И действительно, в [17] наблюдалась на постоянном токе с ростом напряжения ожидаемая нелинейность вольт-амперной характеристики. Однако исключить влияние разогрева и пройти в область больших плотностей тока можно только в импульсном режиме. Такие измерения были сделаны Юнгом [32], но его работа в основном посвящена другим вопросам. Нелинейность вольт-амперной характеристики при напряженностях поля $\mathcal{E} > 200$ в/см и увеличение дифференциального сопротивления до 5 раз отмечались также в [41]. В этом параграфе мы, следуя [19, 42], остановимся сначала на имеющихся расчетах электропроводности по порам в сильных электрических полях, когда падение напряжения на длине свободного пробега становится порядка или больше kT/q , а затем обсудим экспериментальные данные.

Расчет основан на модели, в которой предполагается:

1. Оксид состоит из хаотически расположенных зерен, пространство между которыми (поры) заполнено электронным газом.

2. Электропроводность оксида при высоких температурах определяется электронным газом в порах.

3. Длина свободного пробега электронов, эмиттированных зернами оксида, не зависит от энергии и направления вылета электронов, а также от поля \mathcal{E} .

Плотность тока j через оксид в любом поле можно записать в виде (рис. 7.18):

$$j = j_0 S_0 \bar{L}_{av} \quad (7.5.1)$$

где j_0 — плотность тока эмиссии с поверхности зерен, \bar{L}_a — средняя величина дрейфа электропа в направлении электрического поля \mathcal{E} от момента эмиссии до момента

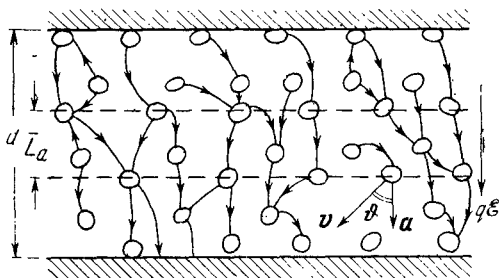


Рис. 7.18. Схема прохождения тока через оксид; d — толщина слоя [19].

адсорбции его зерном, S_6 — боковая (эмиттирующая) поверхность зерен, находящихся в единице объема ($S_6 = \sum_i s_{i6} n_i$, где n_i — число зерен в единице объема с боковой поверхностью s_{i6}).

В рассматриваемой системе длина свободного пробега электронов

$$l_0 = \frac{1}{\bar{S}_\perp} = \frac{1}{\sum_i s_{i\perp} n_i},$$

где \bar{S}_\perp — среднее поперечное сечение зерен на единицу объема оксида (с учетом всевозможных углов падения).

Преобразуем уравнение (7.5.1)

$$j = j_0 \frac{S_6}{\bar{S}_\perp} \bar{L}_a = j_0 \frac{\sum_i s_{i6} n_i \bar{L}_a}{\sum_i s_{i\perp} n_i l_0}.$$

Для зерен шарообразной и кубической форм очевидно, что $s_{i6}/s_{i\perp} = 4$. Можно показать, что для выпуклых зерен, не имеющих преимущественного направления

ориентации, всегда $s_{i0}/s_{i\perp} = 4$. Таким образом,

$$j = 4j_0 (\bar{L}_a/l_0). \quad (7.5.2)$$

Усреднение величины дрейфа электронов в направлении электрического поля можно записать в виде

$$\bar{L}_a = \int_{l=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{v=0}^{\infty} L_a w(l) dl w(v, \vartheta) dv d\vartheta, \quad (7.5.3)$$

где

$$L_a = \left(v \cos \vartheta + \frac{at}{2} \right) t, \quad w(l) dl = e^{-l/l_0} \frac{dl}{l_0}, \quad (7.5.4)$$

$$w(v, \vartheta) dv d\vartheta = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta \frac{v^3 \exp(-mv^2/2kT)}{2(kT/m)^2} dv.$$

В уравнениях (7.5.4) L_a —дрейф в направлении электрического поля электрона, вылетающего из зерна со скоростью v под углом ϑ к полю \mathcal{E} ; $w(l)$ —вероятность того, что электрон со средней длиной свободного пробега l_0 пролетит расстояние l ; $w(v, \vartheta)$ —вероятность вылета электрона из зерна со скоростью v под углом ϑ к полю \mathcal{E} ; $a = q\mathcal{E}/m$ —ускорение; t —время свободного пробега электрона.

Выразим путь электрона l через время пролета t . Полная скорость электрона равна

$$\frac{dl}{dt} = \sqrt{v^2 + 2vat \cos \vartheta + a^2 t^2},$$

а полный путь электрона

$$l = \int_0^t \frac{dl}{dt'} dt'.$$

Введя новые переменные $y = vt/l_0$ и $x = mv^2/2kT$, а также параметр $B = mal_0/2kT$, получим

$$z \equiv \frac{l}{l_0} = \int_0^{vt/l_0} \sqrt{1 + 2B \frac{\cos \vartheta}{x} y + \frac{B^2}{x^2} y^2} dy, \quad (7.5.5)$$

откуда можно определить

$$\frac{vt}{l_0} = f\left(\frac{B}{x}, z, \cos \vartheta\right). \quad (7.5.6)$$

Подставив (7.5.4) и (7.5.6) в (7.5.3), получим

$$\begin{aligned} \frac{\bar{L}_a}{l_0} = \frac{1}{2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{x=0}^{\infty} \int_{z=0}^{\infty} x e^{-x} e^{-z} \left[f\left(\frac{B}{x}, z, \cos \vartheta\right) \vartheta + \right. \\ \left. + \frac{B}{2x} f^2\left(\frac{B}{x}, z, \cos \vartheta\right) \right] d(\cos \vartheta) dx dz \equiv F(B). \quad (7.5.7) \end{aligned}$$

Выражение (7.5.7) содержит единственный безразмерный параметр $B = ma l_0 / 2kT = \frac{1}{4} q \mathcal{E} l_0 / 2kT$.

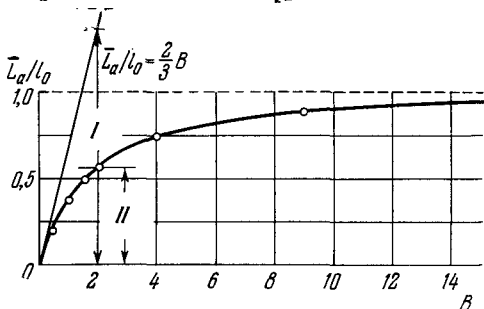


Рис. 7.19. Зависимость отношения \bar{L}_a/l_0 от параметра B [19].

В двух предельных случаях слабого ($B \ll 1$) и сильного ($B \gg 1$) полей интеграл (7.5.7) легко вычисляется.

Для слабого поля из (7.5.5) и (7.5.7) получим $\bar{L}_a/l_0 = (2/3)B$ и соответственно $j = (8/3)j_0B$. Так как $j_0 = (1/4)qn\bar{v}$, где $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$, то для плотности тока получаем $j = (4/3)l_0 [q^2 n \mathcal{E} / \sqrt{2\pi m k T}]$, что совпадает с обычной формулой кинетической теории, когда длина свободного пробега электронов не зависит от энергии [3].

Для сильного поля из (7.5.5) и (7.5.7) имеем $\bar{L}_a/l_0 = 1$, $j = 4j_0$.

В общем случае выражение (7.5.7) удается несколько упростить и проинтегрировать численно.

Зависимость $\bar{L}_a/l_0 = F(B)$ представлена на рис. 7.19.

Сравнение теоретической кривой $j = 4j_0F(B)$ с экспериментальной импульсной вольтамперной характеристикой может быть произведено графически. Для этого на экспериментальной вольтамперной характеристике находят значение напряжения, для которого отношение

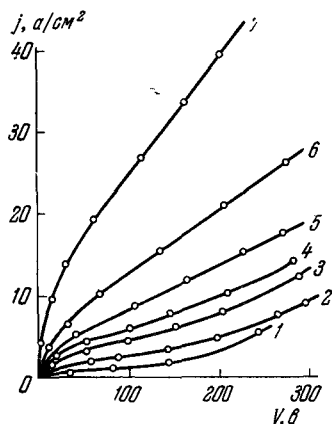


Рис. 7.20. Импульсные вольтамперные характеристики оксидного слоя (толщиной 100 мкм) [19].

1 — $T = 815^\circ \text{ К}$; 2 — 892° К ; 3 — 952° К ; 4 — 1000° К ; 5 — 1056° К ; 6 — 1105° К ; 7 — 1160° К .

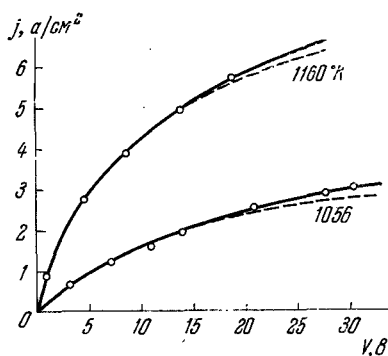


Рис. 7.21. Экспериментальные и расчетные (пунктир) вольтамперные характеристики оксидного покрытия [19].

отрезков I и II (рис. 7.19) равно заданной величине, например, соответствует $B = 2$. Затем определяются j_0 и l_0 . Из полученного значения j_0 можно вычислить работу выхода ϕ зерен оксида.

В экспериментальной лампе [19] (BaSrCa)-оксид располагался между торцами двух полых цилиндров из активного никеля (с добавками W, Al или Zr). Почти для всех ламп после их обработки на откачном посту и активировки током вольтамперные характеристики в сильных полях, снятые одновременно на положительных и отрицательных импульсах, не совпадали по току примерно на 10—15%. Такое расхождение можно, видимо, объяснить небольшой разницей в работах выхода разных сторон зерен, возникающей при активировке оксида постоянным током; при

этом большая электропроводность получается в направлении, в котором пропускался постоянный ток через оксид при его активировке. Это расхождение можно ликвидировать путем пропускания постоянного тока около 100 ма в течение $5\text{--}10 \text{ мин}$ в направлении, противоположном направлению тока при активировке, что и производилось перед измерениями.

На рис. 7.20 представлены некоторые типичные импульсные вольтамперные характеристики оксида. До напряжений $30\text{--}50 \text{ в}$ ($\mathcal{E} < (3 \div 5) \cdot 10^3 \text{ в/см}$) характеристики нелинейны; в более сильных полях характеристики становятся почти линейными. При напряженности электрического поля больше $(3 \div 4) \cdot 10^4 \text{ в/см}$ часто наступает пробой оксида.

В средних полях (до $4 \cdot 10^3 \text{ в/см}$) вольтамперные характеристики хорошо согласуются с соответствующими теоретическими кривыми (рис. 7.21) и удается сделать ряд количественных оценок. Полученные из импульсных измерений значения l_0 и ϕ сравнивались с независимыми измерениями l_0 и ϕ из термо-э.д.с. и изменения сопротивления в магнитном поле на тех же слоях оксида. Результаты такого сопоставления показаны в таблице 7.3.

В сильных полях ($\mathcal{E} > 5 \cdot 10^3 \text{ в/см}$) между экспериментальной и теоретической кривыми наблюдается резкое несоответствие: экспериментальные характеристики не имеют насыщения, ток проводимости через оксид растет с напряжением приблизительно по линейному закону (рис. 7.20). Однако электропроводность оксида оказывается в несколько раз меньше статической (в исследованных лампах в $4\text{--}6$ раз).

В [19] рассматриваются некоторые возможные причины такого несоответствия.

1. Рост тока за счет разогрева оксида.
2. Прирост тока за счет эффекта Шоттки.
3. Электропроводность по зернам оксида, увеличившаяся вследствие сильного поля и (или) частичного пробоя тех контактов, которые особенно мешали прохождению тока.

Для выяснения влияния разогрева оксида джоулевым теплом в [19] снимались вольтамперные характеристики при разной частоте повторения импульсов.

Таблица 7.3

Некоторые результаты импульсных измерений; сравнение их с другими методами

Лампа	Т, °К	l_0 , МКМ*	Из импульсной вольтамперной характеристики ($B = 1$)						φ по значени- ям α	
			l_0 , МКМ	u , 10^{11} см ² ·с ⁻¹ ·сек ⁻¹	σ , 10^{-3} ом ⁻¹ ·см ⁻¹	n , 10^{11} см ⁻³	l_1 , МКМ	φ , эв	α , мв/град	φ , эв
№ 1 $d = 250$ МКМ	1068	2,5	2,7	2,0	3,4	9,5	2,3	1,75	1,80	1,73
	1017	2,9	3,1	2,3	2,2	5,8	2,9	1,70	1,87	1,73
	948	3,0	3,7	2,9	1,2	2,5	4,2	1,65	1,85	1,60
	851	3,4	4,7	3,8	0,4	0,7	7,5	1,56	1,80	1,38
№ 2 $d = 100$ МКМ	892	4,4	4,0	3,0	0,7	1,3	5,7	1,59	1,92	1,56
	952	—	3,5	2,7	1,2	3,0	4,0	1,64	1,91	1,66
	1000	—	3,0	2,3	1,9	5,0	3,1	1,68	1,88	1,70
	1056	4,0	2,8	2,0	3,2	9,6	2,2	1,73	1,83	1,75
	1105	—	2,4	1,7	4,6	17	1,7	1,76	1,79	1,77
	1160	—	2,2	1,5	6,8	27	1,4	1,81	1,75	1,83

*) По изменению сопротивления в магнитном поле.

На рис. 7.22 видно, что при больших напряжениях и плотностях тока ($j > 10$ а/см² и $V > 150$ э) ток заметно растет при уменьшении скважности импульсов. Однако экстраполяция на нулевую частоту мало меняет значение тока по сравнению с частотой 50 гц, на которой проводилось большинство экспериментов.

По-видимому, основную часть увеличения тока в области сильных полей нельзя объяснить и эффектом Шоттки на зернах оксида. Экспериментальные импульсные вольт-амперные характеристики в координатах Шоттки имеют наклон в 4—6 раз больше теоретического. В случае же открытой поверхности оксида при больших скважностях, когда нет разогрева поверхности, экспериментальные прямые Шоттки получаются с наклоном, превышающим теоретический не больше чем в 2 раза. К тому же, вряд ли

целесообразно близкую к линейной вольтамперную характеристику интерпретировать в координатах Шоттки.

По-видимому, наиболее правильным является предположение, что при больших напряженностях поля значительная часть тока идет по зернам оксида. По аналогии с теплопроводностью (гл. V) электрическое сопротивление

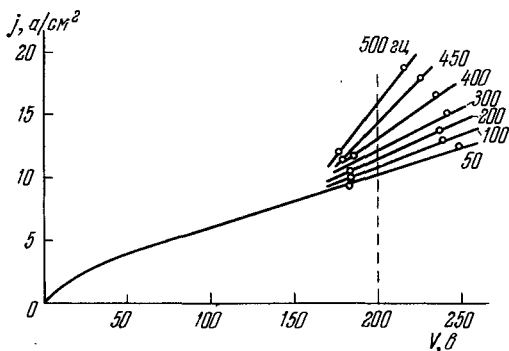


Рис. 7.22. Вольтамперные характеристики оксида при различных частотах повторения импульсов при $T = 1035^\circ \text{K}$; длительность импульса 1 мксек [19].

в основном должно определяться контактами между зернами, где поэтому напряженность электрического поля может быть значительно больше средней напряженности поля, которая также велика (больше 10^4 в/см). В этих условиях, возможно, происходит какой-то электрический пробой контакта. Нельзя исключать также большой рост тока эмиссии в сильном поле у контакта.

Точка зрения, согласно которой в сильных полях ток в основном идет по зернам оксида, подтверждается также экспериментами с зондами в оксидном покрытии [42] (см. § 7), которые показали, что эффективная электропроводность в сильном электрическом поле заметно увеличивается при увеличении плотности оксида.

Вряд ли в увеличении тока при поле около 10^4 в/см заметную роль играет истинная вторичная эмиссия с зерен оксида [43]. При длине свободного пробега около 4 мкм большая часть электронов попадает на зерна, имея энергию около 4 эв. Так как ширина запрещенной зоны оксида

составляет около 5 эв, то вторичные электроны, выбитые из валентной зоны оксида, могут появляться при энергиях около 6 эв и сначала в небольшом количестве.

Однако с ростом энергии электронов, попадающих на оксид, увеличивается вероятность того, что эти электроны выйдут обратно в вакуум [44], претерпев один или несколько актов рассеяния внутри твердого тела (см. рис. 6.80).

С учетом отраженных электронов (и вторичных) выражение (7.5.1) для плотности тока будет иметь вид

$$j = (j_0 S_0 + j \bar{S}_\perp \bar{r}) \bar{L}_a, \quad (7.5.8)$$

где \bar{r} — средний коэффициент размножения электронов при столкновении с зернами оксида, учитывающий и отраженные, и вторичные электроны. Из (7.5.8) следует, что

$$j = \left(j_0 \frac{S_0}{\bar{S}_\perp} + j \bar{r} \right) \frac{\bar{L}_a}{l_0}; \quad (7.5.9)$$

так как $S_0/\bar{S}_\perp = 4$ и в сильном поле $\bar{L}_a = l_0$, то

$$j = \frac{4j_0}{1 - \bar{r}}. \quad (7.5.10)$$

Когда $\bar{r} \rightarrow 1$, должен происходить пробой покрытия. Может быть, именно таков механизм пробоя, наступающий при больших напряженностях \mathcal{E} . По данным Джонсона [45] коэффициент вторичной эмиссии δ достигает единицы при энергии электронов 25 эв. Если считать длину свободного пробега электронов равной 5 мкм, то это хорошо согласуется с данными [19], где пробой наступил при $\mathcal{E} = 3 \div 4 \cdot 10^4$ в/см. Косвенным подтверждением того, что пробой оксидного слоя между кернами связан со вторичной эмиссией, является тот экспериментальный факт, что более плотные покрытия выдерживают значительно большие напряженности поля [19].

§ 6. Поперечное сопротивление оксидного катода

Значительное поперечное сопротивление оксидного покрытия является одним из существенных недостатков оксидного катода. При больших токах оно является, наряду с малой теплопроводностью, причиной, приводя-

щей к тепловой неустойчивости ОК и препятствующей снятию больших токов эмиссии в непрерывном режиме. Довольно большое сопротивление в цепи катода, меняющееся в зависимости от тока и времени, может весьма нежелательно сказываться и на работе многих схем с лампами.

Поперечное падение напряжения оксидного катода складывается из напряжения на контакте керн — оксид, напряжения на слое оксида и приповерхностного падения напряжения [46, 47]. Имеются экспериментальные работы, авторам которых удалось в какой-то степени разделить эти три сопротивления, однако в большинстве случаев они измерялись вместе. Много полезной информации о распределении напряжения и электропроводности в покрытии можно получить с помощью зондов в оксиде — этому полностью посвящен следующий параграф. В лампах применяют и другие методы измерения R катода: калориметрический [48, 49], высокочастотный [50, 51], а также метод, в котором падение напряжения на слое оксида определяют из вольтамперной характеристики коллектора, установленного за отверстием в аноде [47, 52—59, 93].

При калориметрическом методе измеряется мощность, выделяющаяся при отборе тока эмиссии I ,

$$Q = \frac{1}{D} \left[I^2 R - I \left(\frac{\Phi + 2kT}{q} \right) \right], \quad (7.6.1)$$

где Φ — работа выхода оксида с поправкой на высоту барьера пространственного заряда, а D — скважность импульсов.

Вследствие прозрачности оксида все это тепло за счет теплопроводности покрытия сначала переходит на металлический керн и лишь с него излучается в пространство. Поэтому, зная зависимость температуры керна от мощности подогревателя, можно по увеличению температуры керна найти Q , а затем вычислить R *).

В [48, 49] измерения производились в импульсном режиме при больших плотностях тока и высоких температурах. Некоторые из полученных значений электропровод-

*) При этом можно ввести поправку на потерю тепла по вводам подогревателя [48].

Таблица 7.4

Типичные значения σ , определенные по формуле (7.6.1) [49]

№	$T, ^\circ K$	$\sigma, 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1	1070	2,5
	1120	3,6
	1170	5,0
	1220	5,5
2	1180	4,6
	1220	6,2

ности для двух образцов представлены в таблице 7.4. Эти значения электропроводности близки, хотя и несколько меньше, чем значения σ , полученные для слоев оксида между двумя никелевыми кернами после продолжительной активации. Возможно, эффективная σ получилась несколько меньшей вследствие нелинейности оксидного слоя (см. § 5 настоящей главы).

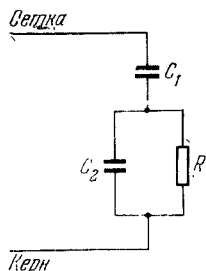


Рис. 7.23. Эквивалентная схема: сетка — оксидное покрытие — керн.

При высокочастотных измерениях в [50] на сетку лампы через конденсатор подавалось большое напряжение раскочки высокой частоты порядка 1000 *Мгц*. При этом сетка заряжалась до отрицательного потенциала, равного амплитуде высокочастотного напряжения V_m , которая, таким образом, могла быть измерена вольтметром с высоким внутренним сопротивлением. Эквивалентная схема измерений (по высокой частоте) показана на рис. 7.23, где C_1 — емкость сетка — катод, которая измеряется отдельно, R — сопротивление, C_2 — емкость оксидного покрытия. При включении напряжения высокой частоты повышается температура керна T , измеряемая оптическим пирометром. Затем напряжение накала меняется таким образом, чтобы вернуться к прежнему значению T . Тем самым измеряется мощность, выделяемая в оксидном

слое Q . Эквивалентная параллельная электропроводность

$$G = \frac{\omega^2 C_1^2 R}{1 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2 R^2} = \frac{2Q}{V_m^2}. \quad (7.6.2)$$

Измерив G на двух частотах, можно с помощью (7.6.2) вычислить C_2 и R . Практически для повышения точности измерения производятся на нескольких частотах.

Таким образом получены значения электропроводности в пределах $(2 \div 4,5) \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при температурах 1150—1250° К. Энергия активации σ лежит в пределах 0,45—0,66 эв. Среднее значение диэлектрической проницаемости пористого покрытия получилось 3,2.

Потенциал поверхности катодного покрытия можно определить, если часть тока эмиссии пропустить через небольшое отверстие в аноде, а затем анализировать распределение электронов по энергиям в пучке при помощи коллектора с переменным потенциалом (см. также гл. VI, § 5). Идеализированные кривые задержки на коллектор для двух значений анодного тока показаны на рис. 7.24. Более точно R измеряется в режиме пространственного заряда, когда электронная температура получается близкой к температуре катода [93]. В этом случае

$$\Delta V = \frac{kT_e}{q} \ln \frac{I_2}{I_1} + R(I_2 - I_1). \quad (7.6.3)$$

В области насыщения при большой дисперсии нормальных скоростей электронов падение напряжения на слое, видимо, правильнее определять по средней энергии электронов в потоке [93].

Перемещая отверстие относительно катода, можно измерить распределение локального поперечного сопротивления оксида. В [94] при очень малом отверстии ($\varnothing = 5 \text{ мкм}$) было обнаружено, что изменения эмиссии и локального сопротивления скоррелированы: большему

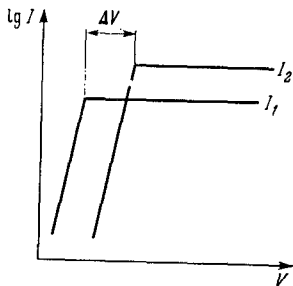


Рис. 7.24. Идеализированные кривые задержки тока на коллектор при двух значениях анодного тока.

току соответствует меньшее сопротивление слоя (см. рис. 6.38 гл. VI). Это согласуется с представлением, что больший ток эмиссии идет из углублений или пор на поверхности оксида.

На рис. 7.25 показаны типичные [53] зависимости электропроводности для BaO, (BaSr)O от температуры, а также ричардсоновская прямая для покрытия из BaO, измеренные на постоянном токе при сравнительно низких значениях тока эмиссии. Кривые электропроводности имеют излом, как и при измерениях σ между двумя металлическими кернами. Интересно отметить, что излом на кривой электропроводности совершенно не сказывается на прямой Ричардсона. Ричардсоновская работа выхода оказывается близкой к энергии активации σ при высоких температурах. Подобные результаты получены и в [53a].

В [94] поперечное сопротивление очень плотных оксидных катодов (пористость $p = 25\%$), получаемых с помощью плазматрона [96], измерялась двумя методами: калориметрически и по сдвигу кривых задержки (7.6.3).

Оказалось, что плотные покрытия с нормальной работой выхода имеют меньшую электропроводность, чем пористые. Так, при 1000°K $\sigma = 7 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а энергия активации ϕ_0 оказалась равной $0,43 \text{ эв}$.

В отличие от [52, 53] в работах Лешеса и др. [47, 55—58] падение напряжения на слое оксида измерялось при больших плотностях тока в импульсном режиме.

В первых опытах [55] с помощью подвижного анода снималась на экспоненциальных импульсах с $\tau = 75 \text{ мксек}$

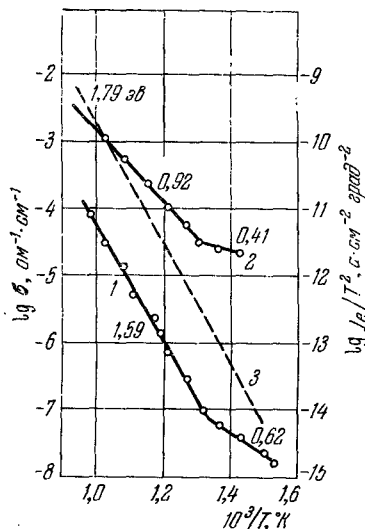


Рис. 7.25. Температурная зависимость электропроводности [53].

Цифры около кривых показывают энергию активации. 1 — для BaO, 2 — для (BaSr)O, 3 — прямая Ричардсона для BaO.

и $f = 25$ гц зависимость тока эмиссии от анодного напряжения при разных расстояниях $d_{a,k}$ наружной поверхности оксида от анода. Полученные кривые экстраполировались на нулевое расстояние $d_{a,k}$ и, таким образом, определялось падение напряжения на слое самого оксида. На рис. 7.26 показана полученная таким образом вольт-амперная характеристика для покрытия $(\text{BaSr})\text{O}$ толщиной 25 мкм. Кривые на рис. 7.26 очень похожи на вольт-амперные характеристики оксидного покрытия между двумя кернами в сильном электрическом поле (§ 5 настоящей главы), но имеют, пожалуй, еще большую тенденцию к насыщению.

Однако этот метод дает усредненные по большой поверхности величины тока и падения напряжения. Предполагается также, что свойства покрытия не меняются в течение большого промежутка времени, необходимого

для измерений. Поэтому в последующих работах [47, 56—58] Люшес и др. применили более совершенную методику. Исследовались покрытия BaO , $(\text{BaSr})\text{O}$ и SrO толщиной 60 мкм с плотностью ~ 1 г/см³. Расстояние анод — катод равнялось 300 мкм. В аноде имелось отверстие диаметром 200 мкм, из которого электронный ток через отклоняющую систему попадал на светящийся экран. В зависимости от их энергии электроны отклонялись на разные углы, таким образом по интенсивности свечения можно было судить об относительной концентрации электронов с той или иной энергией (рис. 7.27)*.

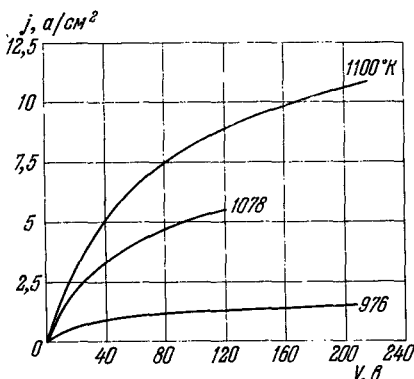


Рис. 7.26. Вольт-амперные характеристики оксидного покрытия, снятые с помощью подвижного анода [55].

* Система специально градуировалась и проверялась по L -кату, для которого на экране получалась очень узкая линия с энергией, соответствующей анодному напряжению (рис. 7.27, е).

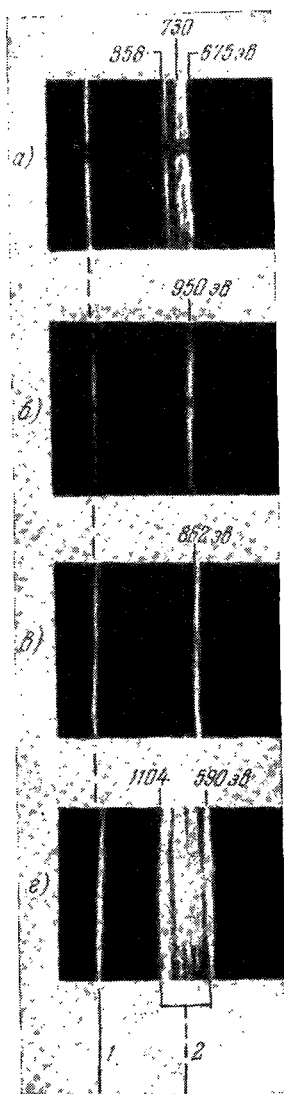


Рис. 7.27. Энергетические спектры электронов для различных катодов, работающих в режиме прямоугольных импульсов [57]. Толщина оксидного слоя для а, б, в около 60 мкм. Длительность импульса приблизительно $2 \cdot 10^{-6}$ сек; 1 — неотклоненный луч, 2 — отклоненный луч.

	Катод	$T_K, ^\circ K$	V_a, e	$j_a, \mu A/cm^2$	$j, \mu mp/sec$
а	(BaSr) O на никеле	1198	867	22,3	500
б	BaO на никеле	1213	995	10,6	1000
в	L-катод	1403	862	26,5	1000
г	SrO на никеле	1408	1105	1,7	6000

Результаты большого количества экспериментов [47] показали, что для чистого ВаО при напряжении 1000 в и плотности тока ~ 10 а/см² разброс электронов по скоростям невелик — на экране (рис. 7.27, б) видна довольно узкая линия, которой соответствует электропроводность $\sigma \sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹·см⁻¹ при температуре 1200° К. В случае двойного карбоната спектр в начале работы катода состоял также из одной смещенной линии. Затем после работы в течение нескольких часов при $T = 1150^\circ$ К, плотности тока ~ 20 а/см², частоте импульсов 1000—5000 гц и продолжительности 2 мксек на экране трубки наблюдались значительное расширение светящейся полосы и появление отдельных более или менее четких максимумов в функции распределения электронов по энергиям (рис. 7.27, а). При этом одна резкая линия, отщепившаяся от основной полосы, соответствовала малому (несколько вольт) падению напряжения на покрытии, тогда как для основной массы электронов падение напряжения иногда составляло до 180 в.

Авторы [47, 56—58] объясняют свои экспериментальные результаты образованием у наружной поверхности очень тонкого слоя с большой напряженностью поля и значительным падением напряжения *). Возникновение такого слоя связывается с вторичной эмиссией зерен у наружной поверхности покрытия, а также с плохим электрическим контактом между самыми внешними зернами оксида и остальным покрытием.

Считается, что электроны с максимальной энергией эмиттированы из глубоко расположенных зерен за слоем сильного поля, а электроны с минимальной энергией — это термо- и вторичные электроны с поверхностных зерен до слоя сильного поля.

Однако при этом нельзя сбрасывать со счетов и других явлений, которые могут приводить к расширению энергетического спектра эмиттированных электронов. Продолжительный отбор большого тока эмиссии со сравнительно малой скважностью должен приводить к неравномерному нагреванию и растрескиванию оксидного покрытия,

*) Специальные эксперименты показали, что использование кернов из чистого никеля предотвратило образование прослойки керн — оксид с большим сопротивлением.

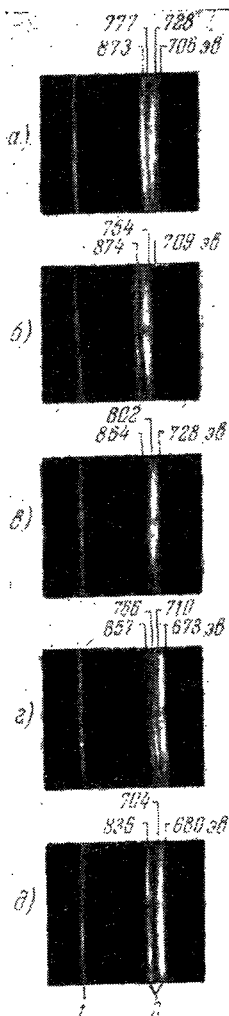


Рис. 7.28. Спектр скоростей электронов для различных участков одного и того же покрытия (BaSr)O.

$T = 1150^\circ \text{K}$. V_a — импульс напряжения, u_{oc} — скорость самой быстрой группы электронов, u_{sl} — скорость самой медленной группы электронов. Длительность импульса $1,9 \cdot 10^{-6}$ сек; частота следования — 1000 μs , j — локальная плотность тока [47]. 1 — неотклоненный пучок, 2 — отклоненный пучок.

	V_a , в	u_{oc} , э/с	u_{sl} , э/с	j , а/см ²
а	879	873	706	5,5
б	876	874	709	10,2
в	868	864	728	14,0
г	680	857	673	17,3
д	838	836	680	14,8

особенно из $(\text{BaSr})\text{O}$, имеющего меньшую теплопроводность и более высокую температуру спекания, чем BaO . Наличие микротрещин, подтверждаемое некоторыми электронно-микроскопическими исследованиями [60], объясняет естественным образом присутствие в спектрах электронов с энергией, соответствующей полному анодному напряжению*). Растрескивание и искрение (о нем также упоминается в [47]) могли усиливать неравномерность нагрева поверхности оксида и распределения тока эмиссии [61], а на участках покрытия с большой плотностью тока следует ожидать и большего падения напряжения. Это хорошо видно из рис. 7.28, на котором показано распределение эмиттированных электронов по энергиям для разных участков одного катода из $(\text{BaSr})\text{O}$ толщиной 60 мкм при $T_{\text{к}} = 1150^\circ \text{К}$, полученное перемещением анода с отверстием.

В [47] отмечается, что если в паузах между импульсами снимать постоянный ток эмиссии $0,16 \div 0,18 \text{ а/см}^2$, то разброс электронов по скоростям и величина импульсного тока уменьшаются. Этот факт также может указывать на то, что неоднородности играют важную роль — постоянная составляющая тока делает нагрев и активирование поверхности более однородными. Одновременно вследствие анодного отравления уменьшается импульсный ток, причем, видимо, особенно сильно с самих наружных зерен. Уменьшение падения напряжения в приповерхностном слое может приводить и к уменьшению вторичной эмиссии.

Вследствие того, что значительная часть электронов пересекает внешнюю поверхность оксида с довольно

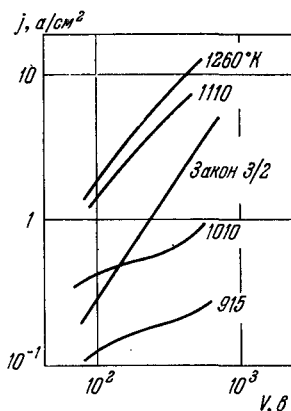


Рис. 7.29. Зависимость анодного тока от напряжения при разных температурах [58].

*) В более поздних работах [93, 94] пик функции распределения электронов по энергии не наблюдались до $j = 5 \text{ а/см}^2$.

большими скоростями, анодный ток диода может быть значительно больше, чем получается по «закону $3/2$ », несмотря на падение напряжения на слое оксида (рис. 7.29).

§ 7. Зондовые измерения в оксидном покрытии

Введение зондов в оксидное покрытие дает возможность измерить более детально распределение в слое падения напряжения и сопротивления при снятии тока эмиссии [42, 62—74]. Применяются зонды в виде тонкой проволоочки или тонкой ленточки. Обычно зонды используются в качестве потенциометрических электродов. Дополнительную информацию можно получить, измеряя сопротивление зонд — керн *) и его изменение в поперечном магнитном поле [42, 72, 73].

При интерпретации зондовых измерений необходимо учитывать некоторые специфические свойства оксидного покрытия. Зонд в покрытии охлаждается излучением сквозь прозрачный оксид и из-за отвода тепла с концов зонда и поэтому имеет более низкую температуру, чем металлический керн и оксид. Вследствие этого между зондом и керном возникает термо-э.д.с., причем зонд принимает отрицательный потенциал [71, 72]. Ленточный зонд в виде спирали может создать неравномерность температуры между слоями оксида керн — зонд и зонд — наружная поверхность. Так как сопротивление оксида экспоненциально зависит от температуры, разность температур между слоями может сильно затруднить интерпретацию экспериментальных данных. При пропускании тока оксид может нагреваться и распределение сопротивления опять будет меняться. Все это нужно учитывать на постоянном токе и на импульсах при большом токе и большой средней мощности.

При снятии с оксидного катода значительного импульсного тока нельзя считать, что потенциал разомкнутого зонда в точности равен потенциалу слоя оксида, где расположен зонд. В сильном поле в пористом покрытии на зонд в виде ленточки на единицу поверхности приходится ток $4j_0$, где j_0 — плотность тока эмиссии с зерен оксида,

*) Так называемое сопротивление растекания зонда.

а уходит ток эмиссии с одной стороны ленты ($j_{л*}$). Чтобы ток на зонд равнялся нулю, лента должна приобрести некоторый отрицательный потенциал по отношению к окружающему оксиду. Однако нетрудно видеть, что по порядку величины этот потенциал должен равняться $\mathcal{E}l_0$, где \mathcal{E} — напряженность поля в оксиде, l_0 — длина свободного пробега электронов в порах, тогда как падение напряжения между зондами равно $\mathcal{E}l$, где l — расстояние между зондами. Поэтому относительная ошибка в измерении разности потенциалов вряд ли может быть большой.

Положение зондов в оксиде определяется либо по толщине карбонатов, либо по весу слоев. Однако, так как плотность оксида не постоянна, а толщина слоя может изменяться при разложении карбонатов, часто довольно трудно оценить реальную точность, с которой известно положение зонда. Затем в случае ленточного зонда, когда ширина ленты сравнима с толщиной покрытия, в объеме оксида между лентой и керном могут установиться особые условия не только в отношении температуры, но и, например, в отношении анодного отравления: зонд защищает оксид под ним от воздействия отравляющего газа. В этих условиях потенциал, показываемый зондом, может отличаться от потенциала того же слоя оксида в невозмущенном покрытии вдали от ленты.

Остановимся сначала на зондовых измерениях в слое оксида между двумя кернами [42, 72, 73]. Следует ожидать, что в этом случае распределение температуры и свойства самого оксида будут более равномерными, чем в слое с открытой поверхностью. В [42, 72, 73] карбонаты наносились на два керна диаметром по 8 мм из активного никеля. В каждом слое находились вольфрамовые проволочки диаметром 13 мкм. Одна проволочка находится на расстоянии 60 мкм от керна и другая — на расстоянии 20 мкм от другого керна. Затем керны складывались так, что керн с зондом на расстоянии 20 мкм был сверху, и прижимались друг к другу равномерно по всей поверхности карбонатов. После разложения карбонатов и

*) $j_{л}$ может отличаться от j_0 вследствие разности температур и работ выхода.

активирования током общая толщина слоя заметно не изменилась и осталась равной 200 мкм. Нижний зонд имел два вывода и мог прогреваться переменным током, его температура устанавливалась равной температуре кернов (по обращению в нуль термо-э.д.с., с учетом термо-э.д.с. подводящих проводов). Верхний зонд имел только один вывод, поэтому он был холоднее кернов, но ненамного, всего максимум на 30°, судя по величине термо-э.д.с. Это не сказывается на измерениях, когда зонд является потенциометрическим электродом, но приводит к некоторой неопределенности в температуре, когда измеряется электропроводность оксида по сопротивлению растекания.

Сопротивление растекания R между зондом и керном равно [73]

$$R = \frac{1}{2\pi l_3 \rho} \ln \frac{r_0}{\rho}, \quad (7.7.1)$$

где ρ — радиус зонда, l_3 — его длина в оксиде, r_0 — некоторая длина, зависящая от расстояния зонд — керн и толщины слоя оксида d .

В случае зонда между двумя кернами

$$r_0 = \frac{2d}{\pi} \sin \frac{\pi a}{d}. \quad (7.7.2)$$

Для слоя оксида с открытой поверхностью, когда к аноду прикладывается большое отрицательное напряжение, не дающее возможности электронам вылететь из оксида наружу,

$$r_0 = \frac{4d}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi a}{2d}. \quad (7.7.3)$$

Сопротивление R в основном определяется слоем оксида вблизи зонда, поэтому из сопротивления растекания определяется локальное значение электропроводности, когда σ меняется по толщине.

В поперечном магнитном поле линии тока образуют некоторый угол к силовым линиям электрического поля, поэтому полный ток и сопротивление определяются составляющей σ_{xx} в (7.7.1)*).

*) Впрочем, в случае открытой поверхности это не совсем точно и появляется еще одна небольшая поправка [73] в $\Delta R/R$.

Измерялась температурная зависимость сопротивлений всех трех участков слоя оксида и всего оксидного слоя на постоянном токе, сопротивлений растекания зондов, определялось изменение сопротивления в поперечном магнитном поле и термо-э.д.с. между кернами. Температурные зависимости шести значений электропроводности приведены

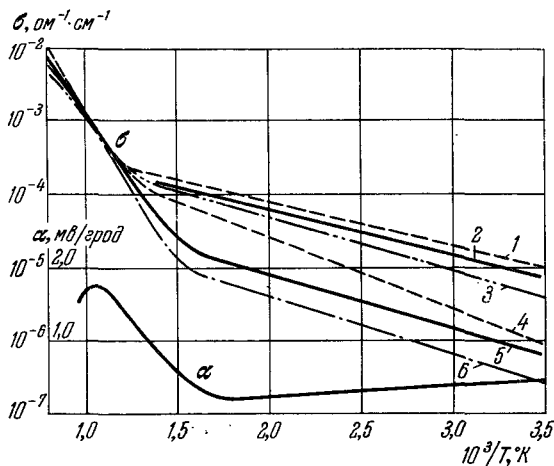


Рис. 7.30. Зависимость σ и α от температуры [73]:
 1 и 2 — σ для слоев вблизи верхнего и нижнего зондов;
 3 — σ между нижним зондом и нижним керном; 4 —
 σ между верхним зондом и верхним керном; 5 — σ для
 всего оксидного слоя; 6 — σ для оксида между зондами.

на рис. 7.30. В таблице 7.5 показаны при 1010 и 1100° K значения подвижности, концентрации электронов в порах, работы выхода и длины свободного пробега, вычисленные из электропроводности и $\Delta R/R$ в магнитном поле для всех этих случаев.

Из полученных значений длин свободного пробега следует, что плотность оксидного слоя не одинакова по толщине, вблизи кернов она больше, чем посередине слоя. Сильнее всего уплотняется оксид у зондов, поэтому и электропроводность, вычисленная из сопротивления растекания, получается при высоких T ниже средней σ всего слоя. Однако в целом значения электропроводности,

Таблица 7.5

Измеренные параметры разных участков оксидного покрытия [73]

°К	Измеряемая величина	Зондовые измерения		Оксид между двумя кер-нами	Верхняя часть слои	Средняя часть слои	Нижняя часть слои	
		верхний зонд	нижний зонд					
1010	σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$1,65\cdot 10^{-8}$	$2,65\cdot 10^{-8}$	$3,46\cdot 10^{-3}$	$3,25\cdot 10^{-3}$	$3,17\cdot 10^{-3}$	$3,41\cdot 10^{-3}$	
	I_0 , мкА	1,7	3,6	7,5	6,9	7,8	5,4	
	u , $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$		$2,74\cdot 10^4$	$5,73\cdot 10^4$	$5,27\cdot 10^4$	$5,96\cdot 10^4$	$4,12\cdot 10^4$	$4,72\cdot 10^4$
	η , см^{-3} φ , эВ		$6,04\cdot 10^{11}$ 1,68	$3,45\cdot 10^{11}$ 1,72	$3,86\cdot 10^{11}$ 1,72	$3,86\cdot 10^{11}$ 1,72	$3,32\cdot 10^{11}$ 1,73	$4,72\cdot 10^{11}$ 1,70
1100	σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$2,0\cdot 10^{-8}$	$4,37\cdot 10^{-3}$	$5,5\cdot 10^{-3}$	$6,75\cdot 10^{-3}$	$5,53\cdot 10^{-3}$	$5,4\cdot 10^{-3}$	
	I_0 , мкА	2,3	2,9	6,0	5,6	6,3	4,3	
	u , $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$		$2,02\cdot 10^4$	$4,36\cdot 10^4$	$4,07\cdot 10^4$	$4,58\cdot 10^4$	$3,42\cdot 10^4$	$3,42\cdot 10^4$
	η , см^{-3} φ , эВ		$1,35\cdot 10^{12}$ 1,77	$7,9\cdot 10^{11}$ 1,83	$1,04\cdot 10^{12}$ 1,79	$1,04\cdot 10^{12}$ 1,79	$7,55\cdot 10^{11}$ 1,82	$1,02\cdot 10^{12}$ 1,79

Таблица 7.6

Результаты измерений по зондовой методике для катода с открытой поверхностью [72]

T, °К	σ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	I_0 , мкА	u , $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	η , см^{-3}	φ_B , эВ	$\varphi_{\text{ш}}$, эВ	S_0/S_B	Наклон прямых Шоттки	
								Теорит., $\text{эВ}^{-1/2}\cdot\text{см}^{1/2}$	Эксперимент., $\text{эВ}^{-1/2}\cdot\text{см}^{1/2}$
905	$3,48\cdot 10^{-4}$	3,3	$2,7\cdot 10^4$	$7,4\cdot 10^{10}$	1,67	1,54	3,8	$2,1\cdot 10^{-3}$	$1,8\cdot 10^{-3}$
1044	$4,03\cdot 10^{-3}$	3,1	$2,3\cdot 10^4$	$2,7\cdot 10^{11}$	1,75	1,64	3,4	$1,9\cdot 10^{-3}$	$1,9\cdot 10^{-3}$
1103	$1,73\cdot 10^{-3}$	2,2	$1,6\cdot 10^4$	$6,9\cdot 10^{11}$	1,83	1,74	3,1	$1,7\cdot 10^{-3}$	$2,6\cdot 10^{-3}$

вычисленные для разных участков оксидного покрытия, оказались довольно близкими при высоких температурах. Это подтверждает, что взаимное положение зондов изменилось мало при превращении карбонатов в оксид. Значения работы выхода зерен оксида, вычисленные из всех измерений при одной и той же температуре, оказываются практически совпадающими друг с другом. Этого и следовало ожидать, так как оксидный слой между двумя кернами почти изолирован от внешних воздействий, могущих создать какую-либо неоднородность.

Более сложная картина получается при низкой температуре. Значения электропроводности, вычисленные из разных измерений для разных частей оксидного покрытия, отличаются между собой значительно больше, чем при высоких температурах. В низкотемпературных измерениях хорошо видна корреляция между величиной электропроводности и плотностью оксидного покрытия: чем меньше длина свободного пробега электронов в порах при высоких температурах и чем, следовательно, больше плотность оксида, тем больше σ при низкой температуре. Это указывает, что эффективная электропроводность при низкой температуре в значительной мере определяется контактами между зернами, и поэтому к истолкованию этой величины нужно подходить с большой осторожностью (на важную роль контактов указывают и данные по теплопроводности оксида при низких температурах в гл. V).

Экспериментальные данные, показанные на рис. 7.30 и в таблице 7.5, указывают на отсутствие заметных сопротивлений на контактах керн — оксид и зонд — оксид. Об этом говорят довольно большие значения электропроводности при низких температурах и небольшая энергия активации σ . Кроме того, контактные сопротивления должны были особенно сильно сказываться на величине сопротивления растекания тонких вольфрамовых зондов, так как сопротивление растекания увеличивается при уменьшении радиуса зонда ρ по логарифмическому закону, а контактное сопротивление пропорционально $1/\rho$. Однако на опыте σ и другие величины, вычисленные из сопротивления растекания, ведут себя обычным образом и даже больше средних значений при низких температурах.

На этом же образце, используя зонды в качестве потенциометрических электродов, измеряли распределение напряжения, когда к оксиду приложено импульсное напряжение. Оказалось, что в области напряжений, при которых ток эмиссии в порах должен был прийти к насыщению, общее напряжение по слою распределяется неравномерно: на участки с большей плотностью приходится меньшая напряженность электрического поля. Это подтверждает предположение, высказанное в § 5 настоящей главы, о том, что при больших импульсных напряжениях важную роль в электропроводности опять начинают играть контакты между кристалликами.

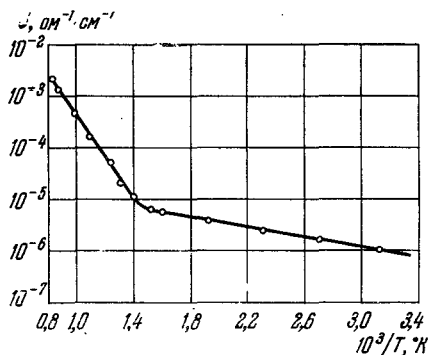


Рис. 7.31. Зависимость электропроводности σ для оксидного слоя с открытой поверхностью от температуры (по сопротивлению растекания) [73].

той поверхностью. Данные для одного из образцов приведены в таблице 7.6. Электропроводность, длина свободного пробега, концентрация электронов и работа выхода определялись по сопротивлению растекания и его изменению в магнитном поле*). Кроме того, измерялись эмиссионные характеристики оксида при большой скважности импульсов (20 000) и вычислялась работа выхода из прямых Шоттки, которые в области насыщения имели наклон, близкий к нормальному (см. также гл. VI). Во всех случаях работа выхода, вычисленная из зондовых измерений, оказалась приблизительно на 0,1 эв больше, чем из тока

*) Одновременно фиксировалось изменение термо-э.д.с. и вычислялась доля электропроводности по зернам σ_c в общей σ оксида. Ввиду того, что σ_c/σ для данных, показанных в таблице 7.5, было меньше 10%, соответствующая поправка в работе выхода не учитывалась.

эмиссии. Если это различие объяснить тем, что ток эмиссии относится к идеальной плоскости, а снимается фактически с большей поверхности, то получается рост эмитирующей поверхности в 3—5 раз (из разных измерений)*). Температурная зависимость электропроводности оксида, измеренная по сопротивлению растекания зонда, показана

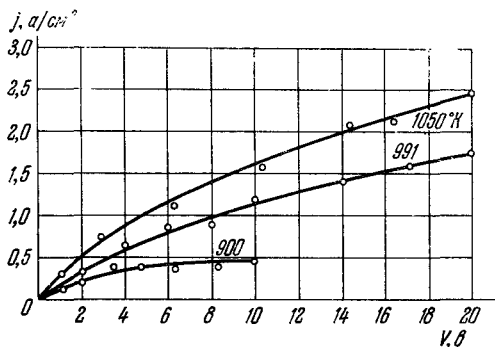


Рис. 7.32. Вольтамперные характеристики оксидного слоя между зондом и керном [42].

на рис. 7.31. Как видно, опять получается кривая с характерным изломом, указывающим на преобладание при высоких температурах электропроводности свободных электронов в порах. Абсолютные значения σ хорошо согласуются с другими измерениями. При снятии с оксида большого импульсного тока наблюдается нелинейность характеристики для пористого оксида при высоких температурах: напряжение на зондах растет быстрее, чем ток (рис. 7.32).

В работах Н. Д. Моргулиса с сотрудниками [63—66] кроме потенциала зондов (платиновые ленточки сечения $4 \times 35 \text{ мкм}$) внутри оксидного покрытия измеряли и потенциал наружной поверхности катода. Для этого в аноде

*) Если учесть, что поверхность покрытия может быть на 10—15 градусов холоднее керна и зонда, температура которого устанавливалась равной температуре керна, то эффективная поверхность получится еще немного больше (до 20%).

было сделано небольшое отверстие, через которое часть тока эмиссии попадала на коллектор. Потенциал поверхности оксида равнялся (с точностью до контактной разности потенциалов и высоты минимума потенциала в диоде) потенциалу коллектора, при котором начиналось насыщение коллекторного тока. На рис. 7.33 показано распределение потенциала в оксидном покрытии

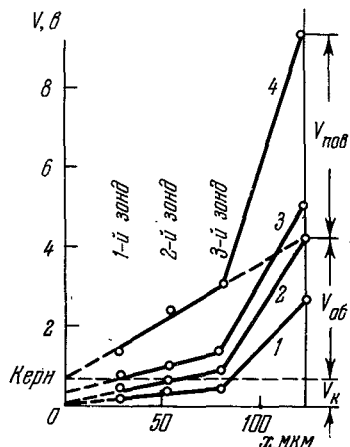


Рис. 7.33. Распределение потенциала в оксидном покрытии, полученное с помощью зондов и электростатического анализатора для разных значений анодного тока [63]:

1— $I = 38$ ма; 2—66 ма; 3—99 ма;
4—180 ма.

толщиной ~ 120 мкм, измеренное на одиночных импульсах 50 мксек с помощью трех зондов и электростатического анализатора, для четырех значений тока *) в области действия «закона $3/2$ ». Из рис. 7.33 видно, что внутри слоя распределение напряжения получается линейным. Имеется небольшое контактное сопротивление керн — оксид и довольно большое падение напряжения в приповерхностном слое оксида, толщина которого непосредственно в эксперименте не могла быть измерена. Все напряжения росли пропорционально току, так что все сопротивления имели омический характер. При активировании оксида все сопротивления уменьшались, а при анодном отравлении приповерхностное сопротивление $R_{пов}$ заметно увеличивалось, а объемное $R_{об}$ либо оставалось неизменным, либо даже немного уменьшалось. То, что анодное отравление сильнее действует на поверхность, чем на объем оксида, наблюдалось также в [42, 75]. Однако в отсутствие анодного отравления работа выхода наружной поверхности оксида получается одинаковой с работой выхода зерен внутри слоя [42].

*) Площадь катода $0,25$ см².

Неравномерное распределение напряжения по толщине покрытия при больших плотностях импульсного тока отчетливо видно на рис. 7.34 из [55], где показаны напряжения между керном и тремя зондами в покрытии толщиной 270 мкм. При сравнительно небольших токах падение напряжения между зондами пропорционально толщине слоя, однако с ростом j быстрее всего растет напряжение между

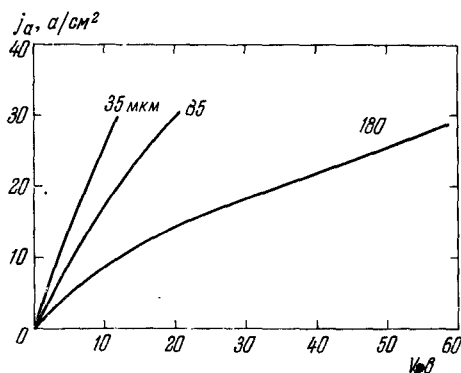


Рис. 7.34. Зависимость напряжения на зондах от импульсного тока. На кривых указано расстояние от зонда до керна. Толщина покрытия 270 мкм [55].

вторым и третьим зондами. Это хорошо согласуется с точкой зрения, высказанной в работе [19], что при больших плотностях тока важную роль в общей электропроводности опять начинают играть зерна оксида и контакты между ними. Так как плотность оксида уменьшается от керна к поверхности, сопротивление должно расти в этом направлении, когда ток в порах стремится к насыщению.

При помощи зондов можно хорошо, хотя и качественно, продемонстрировать разогрев оксида импульсным током. Для этого в [42] измерялось (потенциометром постоянного тока) напряжение V_α зонд — керн без тока (от термо-э.д.с.) и при снятии импульсного тока разной частоты. Одновременно измерялась величина импульсного напряжения между зондом и керном. Из общего изменения V_α вычиталось усредненное импульсное напря-

жение и таким образом определялось среднее увеличение температуры зонда $\delta\bar{T}$. Результаты измерений на одном из катодов показаны в таблице 7.7. При этом следует иметь в виду, что температура зонда не следует в точности за изменением температуры оксида δT_0 в том месте, где расположен зонд, так как, помимо кондуктивного теплообмена, в балансе тепла зонда большую роль играет теплообмен излучением. Величину δT_0 можно вычислить, если предположить, что увеличение тока эмиссии с ростом частоты импульсов связано с нагреванием наружной поверхности оксида. Полученные таким образом значения δT_0 также приводятся в таблице 7.7. Отношение $\delta\bar{T}/\delta T_0$

Таблица 7.7

Результаты измерений $\delta\bar{T}$ и δT_0 [42]

Т, °К	f, мм/сек	Скван- тость D	j ₀ , а/см ²		V _α , мв		ΔV _α , мв	δT̄, °К	δT ₀ , °К	δT̄/δT ₀
			j ₀ , а/см ²	Δj, а/см ²	при f=0	при f				
1000	500	1000	2,44	0,4	150,0	141,0	3,5	2,0	5,7	0,35
	700	745	2,44	0,66	150,0	138,0	4,5	2,6	8,3	0,31
	1000	500	2,44	0,86	151,0	133,5	7,5	4,4	9,7	0,45
1050	500	1000	3,6	0,4	143,0	138,0	2,0	1,2	4,5	0,27
	700	745	3,5	0,7	142,0	133,5	4,5	4,5	7,4	0,34
	1000	500	3,6	0,9	144,0	130,0	7,0	4,1	8,3	0,50

Примечание. Коэффициент термо-э.д.с. оксидного слоя принят равным $\alpha=1,7$ мв/град.

должно оставаться постоянным и равным по оценкам [42] 0,3—0,4. Это хорошо согласуется с экспериментом, хотя на больших частотах повторения импульсов всегда наблюдается некоторое увеличение $\delta\bar{T}/\delta T_0$. Его можно объяснить тем, что вследствие анодного отравления с ростом тока вычисленные значения δT_0 получаются несколько меньше фактического увеличения температуры оксида.

Распределение потенциалов в оксидном покрытии при больших импульсных плотностях тока измерялось с по-

мощью зондов в работе [70]. На рис. 7.35 показано сопротивление между керном и зондом в зависимости от силы тока при разных температурах (T яркостное по пирометру в $^{\circ}\text{C}$). Оксидное покрытие получалось из двойного карбоната, нанесенного пульверизацией. Хорошо видно, что сопротивление сначала, как обычно, растет с током, а затем убывает, видимо, вследствие нагревания оксида *). С ростом температуры общее сопротивление уменьшается, максимум R

сдвигается в область больших токов, а падение сопротивления при больших токах становится не столь сильным.

§ 8. Сопротивление контакта керн — оксид

Прежде чем попасть в оксид, электроны должны пройти через контакт между металлическим керном и полупроводником — оксидом.

Хорошо известно, что такие контакты могут в ряде случаев представлять большое сопротивление для электрического тока. Принято различать электрические запиорные слои, связанные с чисто электронными явлениями на контакте, и химические запиорные слои, связанные с химическими реакциями в контакте и образованием прослойки другого химического соединения. В связи с работой оксидного катода исследовались главным образом химические запиорные слои между керном и оксидом.

Никель, употребляемый в качестве материала керна, не реагирует с оксидом. Однако примеси, которые обычно добавляются в керн, могут вступить в реакцию с покрытием. Собственно, они для того и добавляются, чтобы восстанавливать оксид и создавать некоторое количество

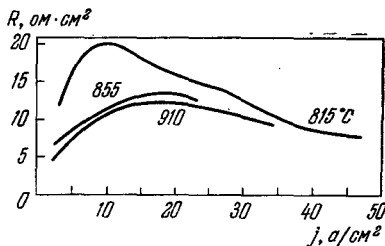


Рис. 7.35. Зависимость сопротивления оксидного покрытия между керном и зондом от импульсного тока [70].

*) Продолжительность импульса 1 мксек, а частота, к сожалению, не указывается. Поскольку в [70] применяется стандартный модулятор от магнетрона, видимо, $f \approx 1000$ гц.

избыточного металла. Такая восстановительная среда в оксиде необходима, или во всяком случае она способствует достижению высокой активности покрытия. В процессе работы лампы эти примеси диффундируют к поверхности металла, и на границе керн — оксид образуются сначала окислы примесей, а затем (в ряде случаев) и более сложные химические соединения вместе с окислами щелочноземельных металлов. Впервые образование таких соединений было экспериментально установлено в 1940 г. [76].

В конце 40-х годов в США изготовители столкнулись с неприятным фактом: лампы, работающие в режимах, когда ток снимается в течение небольшой доли времени, например в электронно-вычислительных машинах, значительно чаще выходили из строя, чем аналогичные лампы в других схемах, где ток идет большую часть общего времени. Исследования показали [77], что выход ламп из строя чаще всего связан не с уменьшением эмиссии, а с увеличением сопротивления катода в целом вследствие образования плохо проводящей прослойки между керном и оксидом [78]. В лампах, изготавливаемых в Европе, не наблюдалось столь значительных сопротивлений прослойки [79], потому что применялись керны с меньшим содержанием кремния, чем в США. Помимо этого, образование прослойки способствует возникновению искрения в импульсных лампах при меньших плотностях тока [59], а в усилительных лампах может быть источником дополнительных низкочастотных шумов [80]. В последнее время прослойкам уделяется внимание в связи с проблемой изготовления надежных долговечных ламп, например, для подводных кабельных линий связи [81].

Образование нового химического соединения в контакте между керном и оксидом установлено в ряде работ методами рентгеноструктурного анализа [59, 67, 76, 78, 82—85]. Перед получением рентгенограмм оксид осторожно удалялся (погружением катода в ацетон), и на рентгенограммах на фоне интенсивных линий никеля были видны линии прослойки. Таким образом удалось обнаружить ортосиликат бария (Ba_2SiO_4) на кернах, содержащих кремний, вольфрамат бария (Ba_3WO_6) на вольфрамовых кернах, MgO , $BaAl_2O_4$ и Ba_2TiO_4 на кернах с добавкой магния, алюминия и титана. Сравнивая интенсивность

линий на керне со специально изготовленными эталонами, можно определить толщину прослойки. Наиболее подробно исследованы свойства ортосиликата бария, образующегося на кернах с добавкой кремния. При очень большой концентрации кремния в никеле (5% по весу) прослойка толщиной в 10 мкм образуется уже в процессе изготовления лампы [59] (разложение карбонатов, активировка). При содержании кремния около 0,1% прослойка толщиной около 1 мкм образуется лишь через несколько тысяч часов работы лампы [78]. Толщина слоя Ba_2SiO_4 не зависит от того, работала лампа с отбором тока или без тока, но сопротивление прослойки в этих случаях оказывается разным.

Электрические свойства специально приготовленных образцов Ba_2SiO_4 исследовались Эйзенштейном [59]; полученные им температурные зависимости электропроводности показаны на рис. 7.36. Видно, что изменение электропроводности имеет типично полупроводниковый ход и весьма чувствительно к обработке, например значительно уменьшается при пропускании тока. Электропроводность Ba_2SiO_4 значительно меньше, чем у оксида (при $T = 1000^\circ K$ $\sigma = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), причем это различие растет при уменьшении температуры, так как энергия активации электропроводности у $BaSiO_4$ значительно больше, чему у оксида: 2,5—4,0 эв по сравнению с 0,7—0,9 эв у

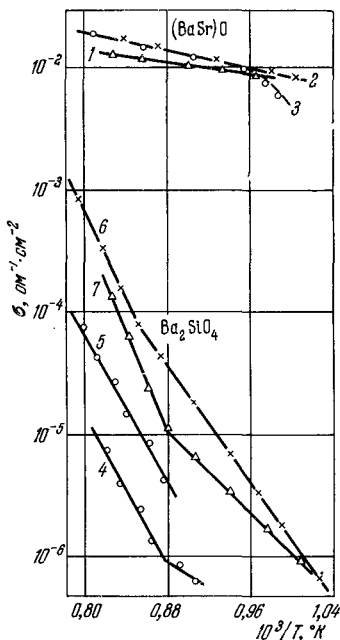


Рис. 7.36. Сравнение температурной зависимости электропроводности $(BaSr)O$ (кривые 1—3) и Ba_2SiO_4 (кривые 4—7). E — энергия активации в эв [59]. 1 — $E = 0,52$; 2 и 3 — $E = 0,7$; 4 — $E = 5,2$ до активировки; 5 — $E = 6,2$, активировка прогреванием; 6 — $E = 7,4$, активировка постоянным током; 7 — $E = 7,9$ после обработки CO_2 .

(BaSr)O. Помещая в образцы специальные зонды, Эйзенштейн установил, что у Ba_2SiO_4 обычно образуются значительные переходные сопротивления при контакте с металлом.

Сопротивление прослойки в лампах и его влияние на характеристики исследовались во многих работах [69, 77, 78, 85—87]. На рис. 7.37, а схематично показано оксидное

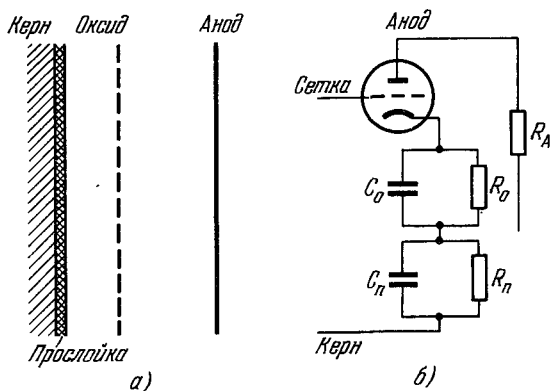


Рис. 7.37. Оксидное покрытие с прослойкой (а) и его эквивалентная схема (б).

покрытие с прослойкой, а на рис. 7.37, б — его эквивалентная схема, где C_n и R_n — емкость и сопротивление прослойки, а C_0 и R_0 — емкость и сопротивление оксидного покрытия. Падение напряжения на оксиде и прослойке создает отрицательную обратную связь, уменьшающую крутизну лампы,

$$S = \frac{S_0}{1 + S_0 Z_K}, \quad (7.8.1)$$

где S_0 — крутизна идеальной лампы, S — крутизна лампы, измененная сопротивлением катодной цепи Z_K .

Так как оксид имеет довольно большую толщину и электропроводность, емкость оксида сказывается только на очень больших частотах порядка 1000 Мгц [50] и обычно емкостью C_0 можно пренебречь. Постоянная времени прослойки $R_n C_n$ часто получается порядка 1 мксек.

Сопротивление прослойки является очень важным параметром лампы. Зависимость импеданса прослойки $Z_{\text{п}}$ от частоты может привести к искажению формы усиливаемого сигнала, а рост его со временем — к уменьшению коэффициента усиления лампы. Предложено много методов измерения импеданса прослойки. Наиболее простой метод основан на измерении частотной зависимости крутизны лампы, причем иногда ограничиваются всего двумя частотами: низкой

$$S_{\text{н}} = \frac{S_0}{1 + S_0(R_{\text{п}} + R_0)} \quad (7.8.2)$$

и высокой

$$S_{\text{в}} = \frac{S_0}{1 + S_0 R_0}, \quad (7.8.3)$$

откуда

$$\frac{S_{\text{в}}}{S_{\text{н}}} - 1 = \frac{S_0 R_{\text{п}}}{1 + S_0 R_0}, \quad (7.8.4)$$

и если сопротивление оксида невелико, так что $S_0 R_0 \ll 1$, мы, таким образом, сразу находим сопротивление прослойки.

Если снимать частотную характеристику более подробно, можно найти и эквивалентную емкость прослойки.

Вариант импульсных измерений $R_{\text{п}}$ и $C_{\text{п}}$ предложен в работе [78]. Если подать на сетку импульс напряжения прямоугольной формы, то импульс тока получается с некоторым затуханием (рис. 7.38), связанным с зарядкой конденсатора $C_{\text{п}}$ и уменьшением напряжения между сеткой и эмиттирующей поверхностью. Если во время разрядки емкости прослойки подать на сетку положительные зондирующие импульсы с некоторым сдвигом по времени по отношению к первому импульсу, то можно проследить, как с ростом времени запаздывания увеличивается спад тока ΔI_2 (рис. 7.38). Измеряя ΔI_1 , постоянные времени спада и нарастания тока и статическую крутизну лампы $S_{\text{ст}} = \frac{S}{1 + SR_{\text{п}}}$, можно определить сопротивление и емкость прослойки. О правильности выбранной эквивалентной схемы прослойки можно судить по тому, насколько

разумной получается температурная зависимость сопротивления и емкости прослойки.

Если через лампу, стоявшую длительное время под накалом без отбора тока, начать пропускать ток, то сопротивление прослойки заметно уменьшается. Лампы, все время работающие под током, значительно меньше склонны к образованию прослоек с большим сопротивлением, хотя рентгеноструктурные измерения показывают,

что толщина образующегося слоя Ba_2SiO_4 не зависит от режима работы по анодному току.

Вагенер [80] отмечает, что сопротивление прослойки может зависеть и от состава остаточных газов в лампе: R уменьшается, если в лампе имеется некоторое остаточное давление водорода.

В работах [88, 89, 89a] исследуются дополнительные шумы, возникающие

при прохождении тока через прослойку (см. также [17]). Эквивалентное шумовое сопротивление убывает с частотой f и растет с увеличением анодного тока I_a и сопротивления прослойки $R_{п}$ и довольно хорошо описывается формулой

$$R_{ш} = KI_a^2 R_{п}^2 f^{-\alpha}, \quad (7.8.5)$$

где K — некоторая константа, а α обычно лежит в пределах 1,1—1,5.

Выражение (7.8.5) можно интерпретировать как проявление флуктуаций сопротивления запорного слоя, если предположить, что относительная величина флуктуаций сопротивления мало зависит от абсолютной величины $R_{п}$.

В работах [69, 77] сопротивление прослойки исследовалось более подробно при помощи зондов в оксиде. Зная расстояние между зондами (и общую толщину оксида *)

*) Часто измеряют вес карбонатов и считают, что расстояния пропорциональны весам.

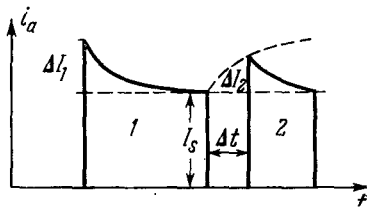


Рис. 7.38. Импульс анодного тока лампы с заметным сопротивлением прослойки, когда к сетке приложен импульс напряжения прямоугольной формы. 1 — основной импульс, 2 — зондирующий импульс со сдвигом Δt .

и измеряя потенциалы, можно вычислить падение напряжения на слое оксида и на контакте и соответствующие сопротивления. Оказалось, что на кернах с большим содержанием кремния сопротивление прослойки нелинейно: при одинаковом токе падение напряжения на прослойке получается в 3—5 раз большим, когда электроны идут из керна в оксид (как при эмиссии), чем в противоположном направлении. Падение же напряжения на слое оксида оказалось не зависящим от направления тока.

Зависимость шумового сопротивления (7.8.5) от частоты также плохо укладывается в простую схему, в которой прослойка рассматривается как сопротивление и емкость, соединенные параллельно [89]. В этом случае при высоких частотах ($\omega C_{\text{п}} R_{\text{п}} > 1$) следовало ожидать более быстрого уменьшения $R_{\text{п}}$ с частотой, чем при низких, что не наблюдается.

Таким образом, экспериментальные данные указывают на возможность образования выпрямляющего контакта на границе между металлом и прослойкой [90].

Однако при отсутствии прослойки на контакте никель — оксид не происходит заметного падения напряжения при рабочих температурах катода. Кроме того, если бы существовал выпрямляющий контакт между никелем и оксидом, то следовало бы ожидать, что «сопротивление» запорного слоя будет увеличиваться при уменьшении температуры по экспоненциальному закону с большой энергией активации. В действительности при низких температурах сопротивление при увеличении температуры растет с небольшой энергией активации (в некоторых случаях меньше 0,1 эв [17]),

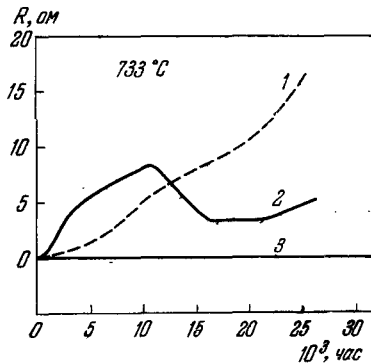


Рис. 7.39. Зависимость изменения сопротивления прослойки от срока службы для катодов с различными кернами [81]:

1 — нормальный марки 220, 2 — очень чистый никель, 3 — с добавками 2% W, 0,02% Mg.

Объяснение тому факту, что выпрямление и запорные слои отсутствуют при контакте оксида с керном, следует искать, по-видимому, в том, что поверхность металла вблизи оксида всегда покрывается пленкой окисла [91].

После того как было выяснено, что причиной возникновения запорных слоев чаще всего является значительное содержание кремния в никеле, были установлены жесткие нормы на содержание кремния в керне и начались интенсивные поиски добавок, которые обеспечивают длительный режим работы катода, высокую «активность», однако не приводят к образованию запорных слоев. В некоторых случаях изготовители заменяли никель платиной или применяли очень чистый электролитический никель. Но такие лампы трудно активировались и давали более низкую эмиссию. Несколько позже были разработаны довольно активные сплавы никеля с кальцием [92], с магнием, а также с вольфрамом и цирконием [81], не дававшие заметных сопротивлений прослоек.

На рис. 7.39 показано изменение сопротивления прослойки в течение большого срока службы для катодов с разным составом керна [81].

В заключение отметим, что образование прослойки другого химического состава между оксидом и керном, даже в случае, когда сопротивление прослойки невелико, может привести к другим нежелательным явлениям, например к появлению микротрещин в никеле, сопровождающемуся усилением газоотделения и ухудшением эмиссии на сроке службы [97].

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОКСИДА

Термодинамическая работа выхода полупроводника ϕ определяется рядом факторов (рис. 8.1): 1) положением уровня химического потенциала относительно дна зоны проводимости μ ; 2) расстоянием между уровнем вакуума

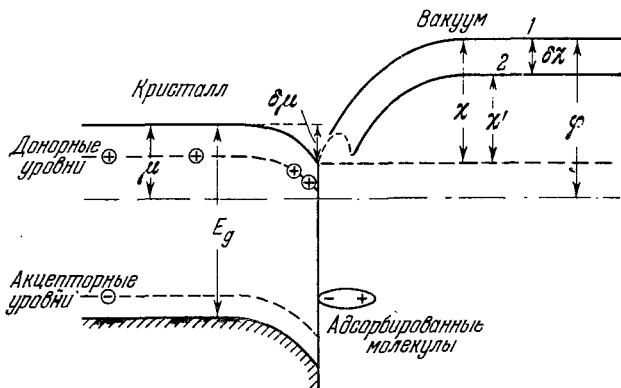


Рис. 8.1. Энергия электронов у поверхности полупроводника.

1 — чистая поверхность, 2 — при адсорбции полярных молекул.

и дном зоны проводимости — сродство к электрону χ ; 3) адсорбированными атомами и молекулами, которые могут менять величину χ по отношению к чистой поверхности на $\delta\chi$; 4) особыми условиями в приповерхностном слое, приводящими к изгибу энергетических зон у поверхности; 5) кристаллографической ориентацией поверхности.

Величина μ в объеме зависит от концентрации донорных и акцепторных примесей, положения их энергетиче-

ских уровней, температуры, а в некоторых случаях ширины запрещенной зоны. В общем, чем больше донорных центров (дефектов, примесей) и меньше акцепторных, а также чем меньше энергия ионизации доноров, тем меньше μ и, следовательно, работа выхода ϕ .

Сродство к электрону χ , наоборот, не зависит от концентрации примесей, но может изменяться в зависимости от кристаллографической ориентации поверхности. Однако в чисто ионных кристаллах с решеткой типа NaCl термодинамически наиболее выгодной является грань (100), которая должна преобладать и в случае окислов щелочноземельных металлов [1].

Одной из причин, приводящих к изгибу зон у поверхности, может быть увеличение или уменьшение концентрации примесей и дефектов в связи с близостью к поверхности. Другой возможной причиной являются поверхностные уровни. Толщина слоя, в котором существуют особые условия у поверхности, невелика, но электрическое поле, создаваемое поверхностными дефектами, распространяется вглубь и вызывает изгиб зон на расстоянии порядка дебаевской длины.

Процессы активации и отравления катода могут либо влиять на положение уровня химического потенциала в объеме, либо менять условия у поверхности и на поверхности полупроводника.

Несмотря на большую практическую важность этих явлений, имеющиеся экспериментальные данные иногда недостаточны для установления даже качественной картины. Неудивительно, что точки зрения на причины, приводящие к изменению работы выхода оксидных катодов в лампах, претерпевали большую эволюцию и не совсем установились и по настоящее время.

§ 1. Дефекты и примеси в ионных кристаллах и их влияние на работу выхода

Из ионных кристаллов лучше всего изучены щелочно-галогенидные соединения, большинство которых, как и окислы BaO, SrO, CaO, кристаллизуются в решетке типа NaCl. Как показали многочисленные исследования, экспериментальные данные хорошо согласуются с предположением,

что щелочногалогидные кристаллы состоят из положительных ионов металла и отрицательных ионов галогидов. Ионы притягиваются друг к другу кулоновскими силами до тех пор, пока электронные оболочки ионов не придут в соприкосновение и образующиеся при этом силы отталкивания не уравновесят силы притяжения (рис. 8.2). В ионном

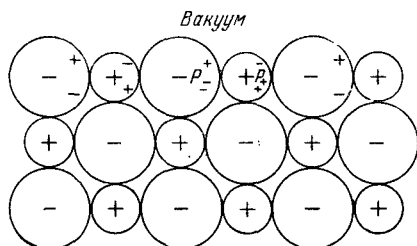


Рис. 8.2. Расположение ионов в плоскости (100). Показана поляризация поверхностных ионов.

кристалле каждый ион находится в ближайшем окружении ионов противоположного знака. Поэтому его электрическая энергия E_0 отрицательна. Если просуммировать взаимодействие со всеми ионами, то E_0 можно записать в виде

$$E_0 = -\frac{\alpha_M (Zq)^2}{x}, \quad (8.1.1)$$

где Z — заряд ионов, x — расстояние между центрами ближайших ионов, α_M — некоторый численный коэффициент, называемый константой Маделунга. $\alpha_M = 1,748$; $1,763$; $1,638$ и $1,641$ для решеток NaCl, CsCl, ZnS и вюрцита соответственно.

Энергию отталкивания, возникающую при перекрытии электронных оболочек пары ионов, для простоты часто аппроксимируют некоторой степенной функцией расстояния x , хотя квантовомеханические расчеты показывают, что более правильной является экспоненциальная зависимость

$$E_{II} = \frac{B}{x^n}. \quad (8.1.2)$$

Если учесть силы перекрытия только между ближайшими соседями, то полная энергия решетки на пару ионов в решетке типа NaCl

$$E = -\frac{\alpha_M (Zq)^2}{x} + 6 \frac{B}{x^n}. \quad (8.1.3)$$

На рис. 8.3 показана зависимость E_0 , E_{II} и E от расстояния x . Устойчивое состояние решетки соответствует расстоянию x_0 и энергии E_0

$$E_0 = -\frac{\alpha_M (Zq)^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (8.1.4)$$

Для ионов, имеющих заполненные электронные оболочки, как у атомов He, Ne, Ar, Kr и Xe, рекомендуются [2] значения $n = 5, 7, 9, 10$ и 12 соответственно, а

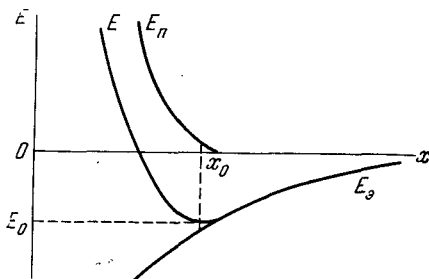


Рис. 8.3. Зависимость электрической энергии E_0 , энергии перекрытия E_{II} и полной энергии решетки E на пару ионов от расстояния x .

в случае разных конфигураций подставлять в (8.1.4) среднее значение для положительного и отрицательного ионов. Вследствие большой величины n силы перекрытия не играют большой роли при вычислении энергии решетки (8.1.4). Однако при вычислении производных энергии они играют все более важную роль. Так, при вычислении dE/dx , определяющей x_0 , они равны электрическим силам. А при вычислении сжимаемости, зависящей от d^2E/dx^2 , силы перекрытия играют основную роль.

Вследствие симметрии решетки при вычислении электростатической энергии поляризуемость ионов проявляется только в ван-дер-ваальсовых силах притяжения, которые вносят относительно небольшой вклад в энергию связи *).

Представления о кристалле как совокупности ионов с успехом используются и при рассмотрении различных дефектов в ионном кристалле, в частности, и тех, которые определяют концентрацию электронов проводимости и положение уровня химического потенциала. Дефекты в кристалле могут быть связаны либо с наличием примесей, либо с какими-то нерегулярностями в собственной решетке кристалла. Атомы примеси могут или замещать какой-то из атомов в узле основной решетки, или находиться в междоузлиях (примесь внедрения). Образование дефектов в собственной решетке связано с некоторой затратой энергии, но при этом увеличивается энтропия системы. В принципе какое-то количество дефектов всех типов всегда имеется в твердом теле, однако практически реализуются лишь те типы дефектов, которые имеют наименьшую энергию активации. Чем выше температура, тем больше термодинамически равновесная концентрация дефектов. При быстром охлаждении можно получить кристаллы с большим количеством дефектов, чем должно быть при термодинамическом равновесии, так как многие процессы, приводящие к установлению термодинамического равновесия (например, диффузия), очень сильно замедляются при понижении температуры. Подобно свободным атомам отдельные точечные дефекты в твердом теле могут объединяться. Такое объединение связано с уменьшением энтропии, поэтому оно происходит при понижении температуры. Но и в диссоциированной форме присутствие одних дефектов может облегчать или затруднять образование других, если, например, дефекты могут обмениваться электронами.

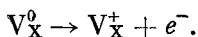
Имеется сравнительно мало работ непосредственно по дефектам в окислах щелочноземельных металлов, поэтому

*) У ван-дер-ваальсовых сил $n = 6$, т. е. близко к n для сил перекрытия. Поскольку константа B находится эмпирически, формула (8.1.4) фактически учитывает в значительной степени и силы Ван-дер-Ваальса [3].

некоторые качественные выводы приходится делать, пользуясь аналогиями. Лучше всего изучены дефекты и примеси в ионных кристаллах щелочногалоидных соединений [4], а также в окиси цинка [5].

Наиболее распространенным дефектом в щелочногалоидном кристалле является отсутствие иона в каком-либо узле решетки. Вблизи вакансии решетка имеет избыточный заряд, равный по величине и противоположный по знаку заряду отсутствующего иона. Вакансия иона Cl^- в решетке Na^+Cl^- будет обозначаться V_{Cl}^+ , а вакансия иона Na^+ — соответственно V_{Na}^- . Электрическая нейтральность тела обычно обеспечивается тем, что концентрации вакансий обоих ионов одинаковы. В таком случае говорят о наличии в кристалле дефектов по Шоттки. Эти дефекты образуются при нагревании кристалла на его поверхности, а затем диффундируют внутрь. Поэтому дефекты по Шоттки легко закаливаются. Заряженные вакансии притягиваются и при низких температурах могут объединяться попарно, а затем и в большем количестве, образуя пустоты в кристалле.

Если отжигать кристаллы в парах металла, то в решетку входит какое-то избыточное количество атомов металла или, иными словами, образуется какое-то количество вакансий отрицательных ионов. Электрическая нейтральность тела в целом достигается благодаря тому, что в вакантные узлы отрицательных ионов переходят свободные электроны. Эти электроны в щелочногалоидных кристаллах дают характерные спектры поглощения, вследствие чего кристаллы кажутся окрашенными. Такие дефекты получили название F -центров. В дальнейшем мы будем обозначать F -центры V_X^0 , что значит нейтральная (в целом) вакансия металлоида X . F -центры являются донорами в ионных кристаллах — они могут ионизоваться термически с образованием свободного электрона проводимости (e^-):



Аналогичным образом нейтральная вакансия металла V_M^0 является акцепторным центром, способным захватить

электрон проводимости

$$V_M^0 + e^- = V_M^-$$

или валентный электрон с образованием дырки (e^+)

$$V_M^0 \rightarrow V_M^- + e^+$$

Помимо вакансий, диффундирующих с поверхности в глубь тела, при нагревании в кристалле могут образовываться дефекты, не связанные с поверхностью. Например, какие-то ионы из узлов могут переходить в междоузельные пустоты, оставляя после себя такое же количество вакансий. Это — дефекты по Френкелю. Как показывают эксперименты [6], дефекты по Френкелю преобладают в кристаллах галоидов серебра ($AgCl$ и др.) вследствие малых размеров иона Ag^+ , тогда как в щелочногалоидных кристаллах преобладают дефекты по Шоттки. Известно большое количество других более сложных дефектов [7, 8, 9]. Например, два F -центра могут объединяться и образовывать F_2 -центр, или, как его еще называют, M -центр, аналогичный молекуле водорода H_2 . Ассоциация трех F -центров в одну молекулу называется R -центром. Возможны также ассоциации F -центров с вакансиями, примесями, объединение примесей и вакансий и т. п. При очень больших избыточных концентрациях металла в кристаллах могут образоваться коллоидальные частицы чисто металлической фазы.

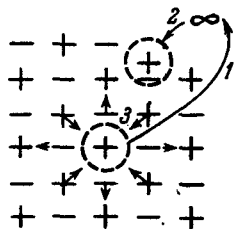


Рис. 8.4. К подсчету энергии образования вакансии в ионном кристалле.

Рассмотрим подробнее образование вакансии в ионном кристалле — дефекта наиболее простого и часто встречающегося в щелочногалоидных соединениях. Подсчитаем сначала энергию образования вакансии. Энергия образования вакансии не зависит от промежуточных стадий процесса. Представим себе, что весь процесс осуществляется в три этапа (рис. 8.4). На первом этапе подсчитаем энергию E_1 при удалении иона из решетки на бесконечность, закрепив конфигурацию соседних ионов. На втором этапе — энергию E_2 иона при переносе из бесконечности

на бесконечность, закрепив конфигурацию соседних ионов. На втором этапе — энергию E_2 иона при переносе из бесконечности

на поверхность кристалла. На третьем этапе — энергию E_3 релаксации ионов, окружающих образовавшуюся вакансию (состояние с наименьшей энергией). Энергия E_1 состоит из электростатической энергии иона в решетке и энергии перекрытия и согласно (8.1.4) равна

$$E_1 = \frac{\alpha_M (Zq)^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (8.1.5)$$

Энергия присоединения одного иона к поверхности кристалла E_2 равна половине энергии, выделяющейся на пару ионов при образовании кристалла из ионов:

$$E_2 = -\frac{E_1}{2} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha_M (Zq)^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (8.1.6)$$

Энергия релаксации E_3 связана с тем, что вокруг вакансии образуется электрическое поле, поляризующее электронные оболочки ионов и заставляющее ионы смещаться как целое (рис. 8.4). Вследствие перемещения ионов изменится и энергия перекрытия оболочек ионов. Величина E_3 была впервые вычислена Иостом. Он рассматривал кристалл вокруг вакансии как континуум с диэлектрической постоянной ϵ . В отсутствие деформации и поляризации ионов плотность энергии электрического поля будет, как в вакууме, равна $E_{\text{вак}}^2 / 8\pi$. В диэлектрике плотность энергии равна $ED/8\pi$, где $D = \epsilon \mathcal{E}$ — электрическая индукция. Поэтому

$$E_3 = \int_V \left(\frac{ED}{8\pi} - \frac{E_{\text{вак}}^2}{8\pi} \right) dV, \quad (8.1.7)$$

где V — объем, окружающий вакансию. Удаление иона из решетки равносильно внесению заряда Zq противоположного знака, поэтому

$$\begin{aligned} E_3^+ &= \int_{R_+}^{\infty} \frac{1}{8\pi} \left[\frac{(Zq)^2}{\epsilon r^4} - \frac{(Zq)^2}{r^4} \right] 4\pi r^2 dr = \\ &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{(Zq)^2}{R_+} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (8.1.8) \end{aligned}$$

где R_+ (или R_-) — радиус вакансии, который можно приближенно считать равным радиусу иона. Формула (8.1.8) является, конечно, приближенной. В действительности ионы, ближайšie к вакансии, следует рассматривать не в континуальном приближении, а отдельно находить действующее на них электрическое поле и их смещение из положения равновесия [6]. Результаты расчета энергии образования вакансий в NaCl и KCl показаны в таблице 8.1.

Таблица 8.1

Энергия образования вакансий в кристаллах NaCl и KCl [2]

Кристалл	$E_1 + E_2,$ эв	$E_3^+,$ эв	$E_3^-,$ эв	$E_M,$ эв	$E_X,$ эв	$E_{\text{ш}},$ эв
NaCl	3,97	-3,22	-2,76	0,65	1,21	1,86
KCl	3,57	-2,71	-2,39	0,88	1,20	2,03

Энергия образования дефекта по Френкелю E_{Φ} равна $(E_1 + E_3)$ плюс энергия внедрения иона в междоузлие. Расчеты дают [6] для иона Na^+ в кристалле NaCl $E_{\Phi} = 2,9$ эв, т. е. значительно ббльшую величину, чем энергия образования пары вакансий в NaCl.

При термодинамическом равновесии концентрация дефектов определяется из условия минимума свободной энергии. Энтропия S при образовании n_+ вакансий в подрешетке металла и n_- — в подрешетке металлоида равна

$$S = k \ln \frac{N!}{(N - n_+)! n_+!} \frac{N!}{(N - n_-)! n_-!}, \quad (8.1.9)$$

где N — количество узлов в подрешетке. Свободная энергия

$$F = n_+ E_M + n_- E_X - TS + n_+ \Delta F_+ + n_- \Delta F_-, \quad (8.1.10)$$

где ΔF_+ и ΔF_- — увеличение свободной энергии, связанное с изменением частот колебаний ионов при образовании вакансий.

Из условия минимума свободной энергии имеем

$$\frac{\partial F}{\partial n_+} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial n_-} = 0 \quad (8.1.11)$$

и, пользуясь формулой Стирлинга ($\ln N! \approx N \ln N - N$), получаем, что

$$\frac{n_+}{N - n_+} = \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_+}{kT}\right), \quad (8.1.12)$$

$$\frac{n_-}{N - n_-} = \exp\left(-\frac{E_X}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_-}{kT}\right).$$

Если других дефектов, кроме вакансий, в кристалле нет, то из условия нейтральности следует, что в объеме

$$n_+ = n_- = n_{\text{ш}}. \quad (8.1.13)$$

Теперь видно, что уравнения (8.1.12) и (8.1.13) несовместимы между собой, если свободные энергии образования вакансий положительного и отрицательного ионов ($E_M + \Delta F_+$) и ($E_X + \Delta F_-$) не равны. Это получилось оттого [12, 13], что в (8.1.10) при подсчете энергии переноса ионов из кристалла в вакуум (рис. 8.4) не было принято во внимание изменение потенциала в приповерхностном слое $V_{\text{пов}}$. Приповерхностное падение напряжения $V_{\text{пов}}$ происходит в слое толщиной порядка дебаевской длины L_D , в котором $n_+ \neq n_-$. Формулы (8.1.12) справедливы только у самой поверхности кристалла на расстояниях, много меньших L_D . В объеме их следует изменить:

$$\frac{n_+}{N - n_+} = \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_+}{kT}\right) \exp\left(-\frac{qV_{\text{пов}}}{kT}\right), \quad (8.1.12a)$$

$$\frac{n_-}{N - n_-} = \exp\left(-\frac{E_X}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_-}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV_{\text{пов}}}{kT}\right).$$

Из (8.1.12a) и (8.1.13) получаем при $n_{\text{ш}} \ll N$, что

$$n_{\text{ш}} = N \exp\left(-\frac{E_{\text{ш}}}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_+ + \Delta F_-}{2kT}\right), \quad (8.1.14)$$

$$qV_{\text{пов}} = \frac{1}{2}(E_X - E_M + \Delta F_- - \Delta F_+). \quad (8.1.15)$$

Выражение, аналогичное (8.1.14), получается и для концентрации дефектов по Френкелю

$$n_{\Phi} = (NN')^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{\Phi}}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_{\Phi}}{2kT}\right), \quad (8.1.16)$$

где N' — количество междоузлий, ΔF_{Φ} — изменение свободной энергии колебаний решетки, связанное с образованием дефекта по Френкелю.

Выражения (8.1.14) и (8.1.16) полностью аналогичны закону действующих масс (см. гл. II, § 2)

$$\frac{n_+}{N} \frac{n_-}{N} = e^{-\Delta f/kT}, \quad (8.1.17)$$

где n_+/N и n_-/N — концентрации дефектов, а Δf — изменение свободной энергии (или термодинамического потенциала, если постоянным является давление, а не объем) при реакции образования пары вакансий в кристалле.

Из (8.1.12) следует, что при образовании одной новой вакансии конфигурационная энтропия увеличивается на $k \ln(N/n_+)$, а одного дефекта по Шоттки — на $k \ln(N^2/n_+n_-)$. При равновесии, как видно из (8.1.14), уменьшение свободной энергии на $kT \ln(N^2/n_+n_-)$ компенсируется в основном увеличением F на энергию $E_{\text{ш}}$ образования дефекта по Шоттки.

Остановимся теперь на величинах ΔF_+ и ΔF_- , связанных с изменением колебательного спектра кристалла при образовании вакансий. Свободная энергия одного осциллятора, как известно [11], равна

$$F_{\text{осц}} = -kT \ln \frac{kT}{h\nu}. \quad (8.1.18)$$

Из (8.1.18) следует, что при уменьшении частоты осциллятора его свободная энергия уменьшается. При образовании вакансий частоты колебаний уменьшаются, поэтому ΔF_+ и ΔF_- в (8.1.14) должны быть отрицательны. При внедрении атома в междоузлие создаются напряжения, увеличивающие частоты колебаний. Это также должно увеличивать концентрацию дефектов по Шоттки по сравнению с дефектами по Френкелю (согласно [6] в случае дефектов по Шоттки в NaCl $\exp\left\{-\frac{\Delta F_+ + \Delta F_-}{2kT}\right\} \approx 5,3$).

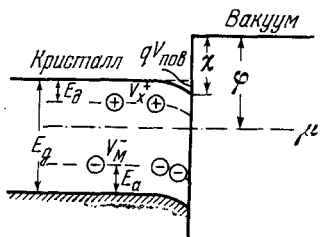
В электрическом отношении вакансию металлоидного иона V_X^+ можно рассматривать как ионизованный донор, а вакансию металлического иона V_M^- — как акцепторный

центр, захвативший электрон с донора V_X^+ (рис. 8.5)*. Если отсчитывать положение донорного уровня E_d относительно дна зоны проводимости, а акцепторного уровня — относительно края валентной зоны, то из рис. 8.5 видно, что полная работа выхода ϕ ионного кристалла, когда концентрация всех других дефектов (включая свободные носители тока) пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией дефектов по Шоттки,

$$\phi = \frac{E_g}{2} + \frac{E_d - E_a}{2} - qV_{пов} + \chi. \quad (8.1.19)$$

Из (8.1.14) и (8.1.16) следует, что термодинамически равновесная концентрация дефектов должна быстро падать с уменьшением температуры. Однако вследствие уменьшения скорости диффузии при низких температурах концентрация вакансий по Шоттки может быть значительно больше, чем термодинамически равновесная концентрация. Тогда при низких температурах может проявиться процесс ассоциации двух вакансий с образованием дивакансии.

Рис. 8.5. Работа выхода ионного кристалла с дефектами по Шоттки.



Так как вакансии имеют эффективный заряд q , разные

вакансии притягиваются друг к другу с энергией $\frac{q^2}{\epsilon r}$.

Поэтому энергия диссоциации дивакансии $E_{дис}$ должна быть порядка $q^2 / \epsilon x_0$, т. е. порядка 1 эв в щелочногалогидных кристаллах ($0,92 \text{ эв}$ для КВг). Однако на малых расстояниях вакансии уже нельзя рассматривать как точечные заряды, а кристалл — как континуум с диэлектрической постоянной ϵ . Неудивительно, что экспериментально энергия диссоциации дивакансии получается меньше 1 эв (например, $0,62 \text{ эв}$ для КВг [4]). Из закона действующих

*) Предполагается, что акцепторный уровень лежит ниже донорного. Это всегда имеет место в щелочногалогидных кристаллах, например в КВг $\Delta E \approx 4,0 \text{ эв}$ [4].

масс (или непосредственно из условия минимума свободной энергии) следует, что относительная концентрация диссоциировавших дивакансий y определяется выражением

$$\frac{y^2}{1-y} = \frac{N}{n} \cdot \frac{1}{g} \exp\left(-\frac{E_{\text{дис}}}{kT}\right), \quad (8.1.20)$$

где n — общее количество вакансий (пар), N — количество узлов в подрешетке, g — статистический вес дивакансии (в случае решетки NaCl $g = 6$ по количеству ближайших соседей).

Теперь рассмотрим изменение концентрации дефектов и работы выхода ионного кристалла под влиянием внешних воздействий. При равновесии над кристаллом устанавливается определенное давление паров соединения MX. Пары будут частично диссоциировать. Однако это не мешает менять давление одной из компонент, например паров металла p_M , произвольным образом, причем, конечно, будет соответственно изменяться и давление другой компоненты p_X .

Если увеличивать давление паров металла p_M , то в кристалле образуется избыток ионов металла, компенсируемый равным количеством вакансий в подрешетке металлоида V_X . Чтобы в целом тело не имело избыточного электрического заряда, эти образующиеся вакансии должны быть нейтральны (V_X^0), положительный заряд вакансии иона X^- нейтрализуется электроном.

Определим концентрацию F -центров в зависимости от давления паров металла и температуры. Изменение свободной энергии ΔF системы при переходе атома металла из пара в твердую фазу и образовании F -центра (неионизованного) можно написать в виде [10]

$$\Delta F = E_F - \mu_v - kT \ln \frac{2N}{n_F} - 3kT \ln \frac{kT}{h\bar{v}} + \Delta F_+, \quad (8.1.21)$$

где E_F — увеличение энергии при рассматриваемом процессе, $\mu_v = -kT \ln (N_c / n_v)$ — химический потенциал атомов пара щелочного металла с концентрацией n_v и плотностью состояний $N_c = 2(2\pi M kT / h^2)^{3/2}$, $3kT \ln (kT / h\bar{v})$ — уменьшение свободной энергии колебаний решетки при увеличении количества ионов в твердой фазе на один

положительный ион, $\bar{\nu}$ — средняя частота, ΔF_+ — приращение свободной энергии при образовании F -центра $kT \ln(2N/n_F)$ — увеличение конфигурационной энтропии при увеличении концентрации F -центров n_F на единицу с учетом двух возможных ориентаций спина электрона.

Приравнивая ΔF нулю, получаем

$$n_F = n_c N \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{-3/2} \exp\left(- \frac{E_F + \Delta F'_+}{kT} \right), \quad (8.1.22)$$

где $\Delta F'_+$ — сумма двух последних слагаемых в (8.1.21)*.

E_F складывается из энергии, которую нужно затратить, чтобы 1) ионизовать атом металла (I); 2) присоединить положительный ион к кристаллу: согласно (8.1.4) она равна $-E_0/2$; 3) образовать вакансию отрицательного иона в объеме $+E^-$; 4) ввести электрон из вакуума в зону проводимости кристалла $-\chi$; 5) присоединить электрон к заряженной вакансии отрицательного иона $-E^i$:

$$E_F = I - \frac{E_0}{2} + E^- - \chi - E^i. \quad (8.1.23)$$

Если определить E_F из эксперимента, отжигая кристаллы в парах металла при разных температурах и определяя концентрацию F -центров оптическими методами, то (8.1.23) можно использовать для определения величины χ . Так, для КВг получается [4] $E_F = -0,33$ эв и $\chi = 0,66$ эв.

F -центры в щелочногалоидных кристаллах в течение многих лет являются объектом тщательного изучения [14]. Рассчитывались волновые функции электрона в основном и возбужденном состоянии с учетом деформации решетки [15], исследовались оптическое поглощение, люминесценция, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР) соседних ионов, вращение плоскости поляризации света в магнитном поле [16] (эффект Фарадея), изучались взаимодействие F -центров с другими дефектами, их влияние на диффузию [17] и т. п.

* Если часть F -центров при тепловом равновесии диссоциирована с образованием свободного электрона и вакансии V_X^+ , то тогда (8.1.22) определяет концентрацию недиссоциированных F -центров.

Изменение потенциальной энергии электрона в поле вакантного узла отрицательного иона по направлению [100] схематически показано на рис. 8.6. В центре вакансии $U = -\alpha_M q^2/x_0$, на больших расстояниях $U(r)$ состоит из кулоновской части ($-q^2/\epsilon_{\infty}r$) и периодического потенциала, создаваемого ионами решетки. Как показывают расчеты, волновая функция электрона в основном

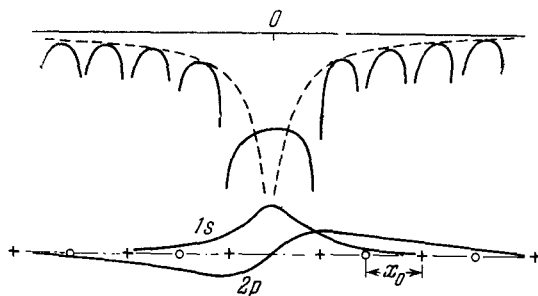


Рис. 8.6. Потенциальная энергия электрона в поле вакантного узла решетки (сплошные линии). Пунктиром показана функция $-q^2/\epsilon_{\infty}r$ (вверху), внизу — волновые функции $f(r)$ электрона в F -центре; осцилляции вблизи ядер ионов [10] на рисунке не показаны.

состоянии $1s$ локализована главным образом на расстоянии $r < x_0$ (рис. 8.6), поэтому поляризация и смещения соседних ионов под действием электрического поля не вносят большого вклада в энергию основного состояния, которое определяется постоянной решетки кристалла, а не свойствами ионов (закон Айви [16])^{*}). На рис. 8.6 не показан сложный ход волновой функции вблизи ядер ионов решетки, получающийся вследствие быстрого изменения потенциала и вследствие необходимости ортогонализировать волновую функцию избыточного электрона и валентных электронов ионов. Этот детальный ход волновой функции важен для понимания спектров ЭПР и ЯМР, но слабо влияет на энергию основного состояния [15].

^{*}) Из-за наличия в вакансии избыточного электрона электрическое поле, действующее на соседние ионы, оказывается значительно меньшим, чем у заряженной вакансии.

Волновая функция низшего возбужденного состояния избыточного электрона $2p$ распространяется на большие расстояния от вакантного узла, чем функция $1s$ (рис. 8.6). При оптическом переходе электрона из основного состояния в возбужденное ионы не успевают сместиться. Поэтому для определения энергии поглощаемого кванта нужно вычислять волновую функцию возбужденного состояния при том положении ионов, которое они занимали в основном состоянии. Затем, когда ионы сместятся в новые положения равновесия, энергия возбужденного состояния F -центра уменьшается. При обратном оптическом переходе электрона из возбужденного состояния в основное система опять не окажется в состоянии с наименьшей энергией, так как ионы решетки не успеют сразу следовать за электроном и останутся в том положении, которое соответствовало равновесию при старой волновой функции электрона. Поэтому энергия оптического возбуждения в ионных кристаллах всегда больше энергии термического возбуждения, а последняя в свою очередь больше энергии высвечивания (люминесценции). То же самое относится и к ионизации F -центра излучением.

При термическом возбуждении (или ионизации) под действием колебаний решетки не только поляризуются электроны оболочки, но также ионы могут занимать положения с минимальной энергией. Оценим разницу в энергии при термической и оптической ионизации F -центра. Она складывается из разности энергии вакансии в двух состояниях поляризации решетки и энергии образования полярона около электрона проводимости

$$E_{\text{опт}} - E_{\text{терм}} = \frac{q^2}{2R_-} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) + E_{\text{пол}}. \quad (8.1.24)$$

Из оценки (8.1.24) следует (даже без учета энергии связи полярона), что различие между оптической и тепловой энергией ионизации может составлять около 1 эв , т. е. быть весьма существенным.

Вследствие такой разницы в энергии для оптических и термических переходов обычно оказывается, что электрон в состоянии, возбужденном оптически, имеет энергию, близкую к энергии дна зоны проводимости. Это получается еще и потому, что для более высоких возбужденных

состояний F -центра волновая функция электрона «вылезает» из вакантного узла и оказывается распределенной по объему, занимающему несколько ячеек кристалла.

В этом случае энергию электрона можно вычислить, рассматривая такое образование как некоторый водородоподобный атом с энергией

$$E_{II} = 13,6 \frac{m^*/m_0}{n^2 \epsilon_0^2} \quad (эв), \quad (8.1.25)$$

где n — новое квантовое число водородоподобного уровня, ϵ_0 — эффективная диэлектрическая проницаемость, m^* — эффективная масса электрона в кристаллической решетке. Из выражения (8.1.25) следует, что возбужденные уровни с $n \geq 3$ должны лежать близко к континууму.

В предположении, что водородоподобная модель применима и к основному состоянию электрона около вакансии или другого центра с зарядом Z , можно вычислить разницу в энергии оптической и термической ионизации и оптической рекомбинации (люминесценции) электрона в ионном кристалле [18]:

$$E_{\text{терм}} = 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{Z}{\epsilon_0} + \frac{5}{16} C \right)^2, \quad (8.1.23)$$

$$E_{\text{опт}} = 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{Z}{\epsilon_0} + \frac{15}{16} C \right) \left(\frac{Z}{\epsilon_0} + \frac{5}{16} C \right),$$

$$E_{\text{люм}} = 13,6 \frac{m^*}{m} \left(\frac{Z}{\epsilon_0} \right)^2,$$

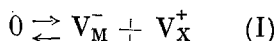
где

$$C = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}.$$

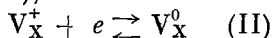
На рис. 8.7 показан экспериментально наблюдаемый спектр поглощения при разных температурах. Ширина полосы поглощения определяется смещением ионов из-за тепловых колебаний решетки. Смещение середины полосы в область меньших энергий по мере роста T в основном связано с тепловым расширением и уменьшением вследствие этого положительного потенциала в месте вакансии.

F -центры могут присоединять еще один электрон и образовывать так называемые F' -центры, имеющие широкую полосу поглощения в области больших длин волн.

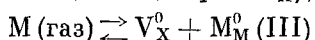
Образование F -центров связано с появлением электронов проводимости и изменением положения уровня химического потенциала в кристалле, а следовательно, с изменением работы выхода. Для вычисления концентрации свободных электронов нужно учесть не только F -центры, но и тепловые вакансии. Это лучше всего сделать, выписав все относящиеся сюда «химические реакции» с соответствующими константами равновесия [4]:



(образование дефекта по Шоттки),



(ионизация F -центра $\equiv V_X^0$),



(переход атома металла из газа в кристалл M_M^0 с образованием F -центра).

Наконец, в объеме должно выполняться условие электрической нейтральности

$$[V_M^-] + n_e = [V_X^+]. \quad (IV)$$

Закон действующих масс для реакций (I) — (III) дает *)

$$\frac{[V_M^-][V_X^+]}{N^2} = e^{-\frac{\Delta F_I}{kT}} \quad \text{или} \quad [V_M^-][V_X^+] = K_I, \quad (8.1.27)$$

$$\frac{([V_X^+]/N)(n_e/N_e)}{[V_X^0]/N} = e^{-\frac{\Delta F_{II}}{kT}} \quad \text{или} \quad [V_X^+]n_e = K_{II}[V_X^0], \quad (8.1.28)$$

$$\frac{[V_X^0]/N}{n_v/N_v} = e^{-\frac{\Delta F_{III}}{kT}} \quad \text{или} \quad [V_X^0] = K_{III}n_v, \quad (8.1.29)$$

*) Здесь для ясности концентрация обозначается скобками, внутри которых указывается тип дефекта.

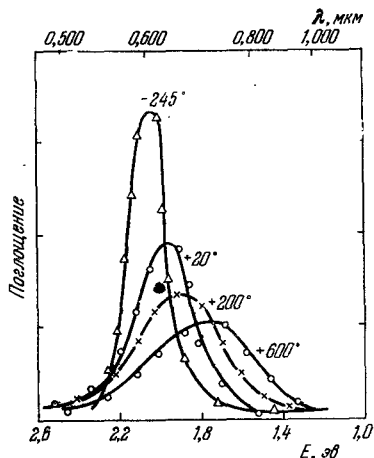


Рис. 8.7. Спектр поглощения кристалла, содержащего центры окисления, при разных температурах [40].

где ΔF_I , ΔF_{II} и ΔF_{III} — изменение свободной энергии при соответствующей реакции за вычетом той ее части, которая связана с изменением конфигурационной энтропии, N_v — плотность состояния паров металла.

Концентрация свободных электронов и вакансий в объеме получается равной *)

$$n_e = \frac{K_{II}K_{III}n_v}{(K_I + K_{II}K_{III}n_v)^{1/2}}, \quad (8.1.30)$$

$$[V_X^+] = \frac{K_{II}K_{III}n_v}{n_e} = (K_{II}K_{III}n_v + K_I)^{1/2}, \quad (8.1.31)$$

$$[V_M^-] = \frac{K_I}{[V_X^+]} = \frac{K_I}{(K_{II}K_{III}n_v + K_I)^{1/2}}. \quad (8.1.32)$$

Из (8.1.30) видно, что когда концентрация свободных электронов мала по сравнению с концентрацией дефектов по Шоттки, n_e увеличивается пропорционально давлению паров металла (или n_v). Если концентрация свободных электронов становится больше концентрации дефектов по Шоттки, n_e меняется пропорционально $n_v^{1/2}$. Положение уровня химического потенциала относительно дна зоны проводимости выражается через концентрацию свободных электронов ($\mu = kT \ln(N_e/n)$).

Однако работа выхода кристалла определяется положением уровня химического потенциала (относительно дна зоны проводимости) не в объеме, а на поверхности кристалла. В приповерхностном слое толщиной порядка L_d уравнения (8.1.27) — (8.1.29) остаются в силе, но условие локальной нейтральности (IV) может нарушаться, причем нейтральность в целом будет обеспечиваться избыточным зарядом на поверхности кристалла.

Если, например, преобладают акцепторные поверхностные состояния, то увеличение концентрации электронов

*) Отметим, что мы везде пренебрегали взаимодействием дефектов и учитывали только средний электрический потенциал. При большой концентрации дефектов это может оказаться неправильным [20].

в объеме приведет к росту отрицательного заряда и на поверхности, так что изменение полной работы выхода будет меньше, чем изменение μ в объеме. В этом случае концентрация свободных электронов у поверхности будет меньше, чем в объеме, а концентрация ионизованных вакансий V_X^+ больше согласно (8.1.28) *).

На самой поверхности кристалла с ростом давления металла вакантные узлы металлической подрешетки должны заполняться, а концентрация вакансий в подрешетке металлоида должна увеличиваться. Поверхностная вакансия отрицательного иона, как и объемная, является донорным центром с энергией ионизации $E_{д. пов.}$. Таким образом, с ростом давления металла увеличивается и концентрация поверхностных донорных центров ионного кристалла, вследствие этого эффекта работа выхода должна уменьшиться.

Окончательное изменение $V_{пов}$ определяется конкуренцией указанных эффектов. Если концентрация поверхностных акцепторных уровней велика, а количество вновь образующихся поверхностных доноров мало, то в целом на поверхности будет преобладать отрицательный заряд и $V_{пов}$ будет увеличивать работу выхода. Эта ситуация и изображена на рис. 8.8. Так как при изменении давления металла работа выхода может меняться и вследствие адсорбции атомов на поверхности, средство к электрону на рис. 8.8 обозначено χ' .

Рассмотрим теперь состояние примесных атомов в решетке ионных кристаллов. В щелочногалогенидных соединениях растворяются в довольно больших количествах атомы двухвалентных металлов Mg, Ca, Sr, Cd и в меньших количествах другие металлы (Mn, Tl и др.). В ковалентных полупроводниках (Ge, Si, InSb и др.) примесные атомы являются основными донорными и акцепторными центрами, определяющими положение уровня химического потенциала. Поэтому можно ожидать, что и в ионных соединениях (в частности BaO, SrO) примеси другой валент-

*) Если быстро охладить (закалить) кристалл, то вакансии будут ассоциироваться, а у поверхности должна получиться избыточная (по сравнению с объемом) концентрация F-центров, что действительно наблюдается [19].

пости (по сравнению с ионами основной решетки) будут оказывать влияние на работу выхода кристалла.

Электрические свойства примесей в полупроводниках в основном определяются их валентностью. Например,

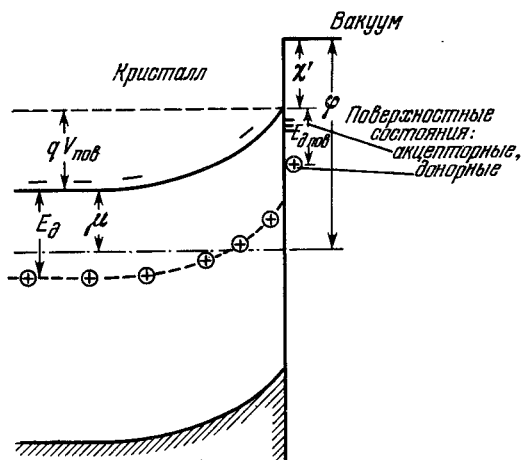
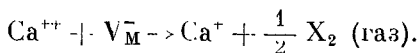


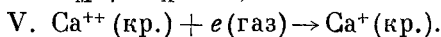
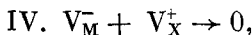
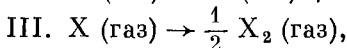
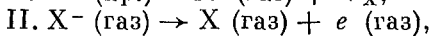
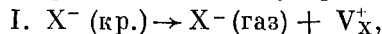
Рис. 8.8. К образованию потенциального барьера у поверхности ионного кристалла в парах металла.

в Ge, Si атомы с пятью валентными электронами (As, P, Sb и др.) являются донорами — лишней валентный электрон оказывается слабо связанным с примесью и легко переходит в зону проводимости. Трехвалентные атомы (Al, Ga и др.) являются акцепторными центрами, присоединяющими электрон, которого им не хватает для насыщения валентных связей. В щелочногалогидных кристаллах обычно дело обстоит по-иному: введение примеси избыточной валентности (например, Ca^{++}) сопровождается образованием вакансии положительного иона в решетке V_M^- . Чтобы понять, почему так получается, нужно сравнить два состояния кристалла: первое — с ионом Ca^{++} (или другим) и вакансией V_M^- , и второе — содержащее ионы Ca^+ и на один ион X^- меньше. Переход из первого состояния во второе можно выразить простой

реакцией [6]



Удобно разбить написанную реакцию на следующие этапы:



Подсчитаем энергию, затрачиваемую на каждую элементарную реакцию. Имеем

$$E_{\text{I}} = \frac{\alpha_{\text{M}} q^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{q^2}{2R_{-}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right),$$

$$E_{\text{II}} = E_{\text{сродства}},$$

$$E_{\text{III}} = -\frac{1}{2} E_{\text{дисс}},$$

$$E_{\text{IV}} = -E_{\text{III}} = -\frac{\alpha_{\text{M}} q^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + \\ + \frac{q^2}{2R_{-}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{q^2}{2R_{+}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right).$$

Труднее всего подсчитать энергию присоединения электрона к двухзарядному иону в кристаллической решетке. Поскольку электрон попадает на место положительного иона, нужно затратить энергию Маделунга $\alpha_{\text{M}} q^2/x_0$; выделится энергия ионизации однозарядного положительного иона $E_{\text{ион}}$. Теперь нужно учесть, что двухзарядный ион имел избыточный положительный заряд q по отношению к решетке и поляризовал кристалл вокруг себя. Это снижало его энергию на величину $\frac{q^2}{2R_{++}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$.

Таким образом,

$$E_{\text{V}} = -E_{\text{ион}} + \frac{\alpha_{\text{M}} q^2}{x_0} + \frac{q^2}{2R_{++}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right).$$

Суммируя по всем этапам, получим

$$E = \frac{\alpha_M q^2}{x_0} + \frac{q^2}{2R_+} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{q^2}{2R_{++}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + E_{\text{ср}} - \\ - \frac{1}{2} E_{\text{дисс}} - E_{\text{ион}}. \quad (8.1.33)$$

Сумма пяти первых членов в (8.1.33) обычно оказывается значительно больше, чем энергия ионизации ($E_{\text{ион}} \approx 10-15$ эв для двухвалентных металлов). Например, для Са и Sr в NaCl или KCl образование двухвалентного иона Ca^{++} оказывается энергетически значительно выгоднее, чем образование одновалентного иона Ca^+ (на 10—11 эв) [6]. Поэтому, даже не рассматривая энтропийных членов в свободной энергии, можно сделать вывод, полностью подтверждаемый экспериментально, что металлы второй группы в щелочногалогидных кристаллах двухвалентны и сопровождаются вакансией V_M^- . В случае трехвалентных ионов, имеющих третий потенциал ионизации около 30 эв, изменение энергии, соответствующее несколько измененному выражению (8.1.33), получается значительно меньше. В этом случае валентность иона в решетке может меняться в зависимости от давления паров металлоида X_2 .

В выражении (8.1.33) сравнивается энергия кристалла с примесным атомом в двух состояниях: 1) примесный атом M' находится в узле решетки в виде однозарядного иона M'^+ ; 2) примесный атом находится в виде двухзарядного иона M'^{++} и образуется вакансия металлического узла V_M^- . Однако электрону может оказаться энергетически выгоднее находиться не в узле решетки, где велика его энергия Маделунга, а образовать водородоподобную орбиту вокруг примесного узла M'^{++} , а при более высоких температурах переходить в зону проводимости. Энергия ионизации иона M'^+ в решетке с учетом последующей деформации вокруг M'^{++} равна

$$E_d = E_{\text{ион}} - \frac{\alpha_M q^2}{x_0} - \frac{q^2}{2R_{++}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) - \chi \approx \\ \approx E_{\text{ион}} - \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_M q^2}{x_0} + E_M - \chi. \quad (8.1.34)$$

Для трехвалентной примеси в ионном кристалле $M^{++}X^{--}$

$$E_d = E_{\text{ион}} - \frac{\alpha_M \cdot 4q^2}{x_0} - \frac{q^2}{2R_{++}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) - \chi. \quad (8.1.35)$$

Выражения (8.1.34) и (8.1.35) показывают, что энергетически выгоднее: водородоподобный донорный центр (с небольшой энергией ионизации) или локализация электрона в узле, где расположен положительный ион. Для ионов Sr^{++} , Ca^{++} в щелочногалоидных кристаллах E_d оказывается близкой к нулю. Однако в кристалле $M^{++}X^{--}$ из-за большого члена Маделунга энергия E_d в (8.1.35), например для Al или La, является большой отрицательной величиной. Это значит, что Al и La будут растворяться в виде трехвалентных ионов. А для решения вопроса о том, будет растворение примеси сопровождаться возникновением вакансии или нет, нужно сравнивать энергию образования вакансии с энергией, выделяемой при захвате электрона этой вакансией согласно реакции



При понижении температуры может происходить ассоциация примесного иона с вакансией. В щелочногалоидных кристаллах энергия ассоциации составляет около 0,3 эв. Большое значение имеет растворимость двухзарядных ионов. Если предел растворимости перейден, начинается выпадение новой фазы, например $CaCl_2$ в NaCl.

В объеме концентрации двухвалентных ионов и вакансий V_M^- должны быть равны для сохранения электрической нейтральности. Однако у поверхности состояние системы с наименьшей свободной энергией, как правило, имеет место при возникновении двойного заряженного слоя, и примеси могут оказывать влияние на величину падения потенциала в этом слое и, следовательно, на работу выхода кристалла [13].

Термически равновесные вакансии (дефекты Шоттки) и вакансии, получающиеся при растворении примесей, играют важную роль в процессах переноса в ионных кристаллах. Переходя из узла в соседние вакансии, ионы получают возможность как-то двигаться (диффундировать)

в твердом теле. Под действием электрического поля происходит частичное упорядочение диффузионного движения — возникает ток ионов. Благодаря меньшим размерам положительным ионам легче переходить в соседнюю вакансию, поэтому обычно подвижность положительных ионов оказывается значительно большей, чем отрицательных. На рис. 8.9 показана экспериментальная температурная зависимость ионной проводимости кристалла KCl с примесью $MgCl_2$.

Высокотемпературный участок III кривой соответствует преобладанию дефектов по Шоттки. Энергия активации на этом участке

$$E_{III} = \frac{E_{III}}{2} + E_{пр},$$

где $E_{пр}$ — энергия активации для перехода положительного иона в соседнюю вакансию.

На участке II тепловых вакансий становится меньше, чем примесных, и энергия активации равна

$$E_{II} = E_{пр}.$$

На низкотемпературном участке I происходит сегрегация молекул $MgCl_2$ в отдельную фазу. Поскольку реакция (растворение) является бимолекулярной (образуется Mg^{++} и V_{Cl}^-), энергия активации

$$E_I = E_{пр} + \frac{E_{раств}}{2}$$

и наклон кривой на участке I снова увеличивается по сравнению с участком II,

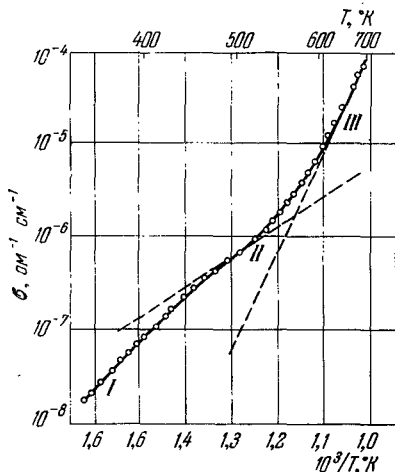


Рис. 8.9. Экспериментальная зависимость ионной проводимости кристалла KCl с примесью $MgCl_2$ от температуры [6].

§ 2. Сродство к электрону ионных кристаллов. Поверхностные состояния

Сродство к электрону χ является важным слагаемым в полной работе выхода кристалла. Величина χ играет важную роль и во вторичной электронной эмиссии: чем она меньше, тем легче и вторичным электронам выйти в вакуум. Величина χ у ионных кристаллов получается небольшой. Измерения и теоретические расчеты [10, 24] дают значения обычно в пределах от 0 до 1 эв.

Можно попытаться понять, почему для удаления лишнего электрона (электрона проводимости) из ионного кристалла не нужно затрачивать большой работы. Дело в том, что потенциал Маделунга отрицателен вблизи узлов решетки, занятых положительными ионами, и положителен в узлах, занятых отрицательными ионами. Это сильно сглаживает потенциальный рельеф внутри кристалла. И какой бы ни была волновая функция электрона проводимости в основном состоянии, не получается заметного выигрыша в энергии по сравнению с вакуумом. Наоборот, в соединениях преимущественно с ковалентной связью, где электроны концентрируются на связях и запрещенная зона сравнительно узка, величина χ получается довольно большой. В [21] приводятся экспериментальные значения величины χ , измеренные для некоторых полупроводников по длинноволновой границе внешнего фотоэффекта ($\chi = h\nu_{\text{гран}} - E_g$) на гранях кристалла, полученных сколом в высоком вакууме ($\sim 10^{-10}$ мм рт. ст.). Оказалось, что у Ge (грань (111)) $\chi = 4,13$ эв; Si (грань (111)) $\chi = 4,01$ эв; InSb (грань (110)) $\chi = 4,59$ эв; InAs (грань (110)) $\chi = 4,90$ эв; GaSb (грань (111)) $\chi = 4,06$ эв; GaAs (грань (110)) $\chi = 4,07$ эв. Ясно, что эти кристаллы не могут быть хорошими термоэлектронными эмиттерами в вакууме*).

Величина χ для кристалла KCl вычислялась в [23]. Получилось, что $\chi = 0,9$ эв, минимум зоны проводимости лежит в k -пространстве в точке [000], а эффективная

* Интересно отметить, что во всех этих соединениях (кроме GaAs) изгиб зон у поверхности меняется в зависимости от концентрации примесей таким образом, что работа выхода изменяется значительно меньше, чем уровень химического потенциала в объеме [22, 87]. Значительно большие изменения ϕ получаются при адсорбции, например при напылении Na на Ge от 4,79 до 2,3 эв [88].

масса электрона проводимости $m^* = 0,4 m_0$. Для NaCl по расчету [25] $\chi = 0,06$ эв (без учета полярного смещения дна зоны проводимости). В указанных теоретических расчетах χ не учитывается, однако, изменение потенциала вследствие возникновения дипольного момента на самой поверхности кристалла.

Дипольный момент на поверхности кристалла возникает вследствие поляризации поверхностных ионов и их смещения из узлов правильной решетки в новые положения равновесия. Вернемся к рис. 8.2, на котором показана грань (100) ионного кристалла. Внутри кристалла суммарная сила взаимодействия между отдельными кристаллическими плоскостями равна нулю. Но если учесть силы перекрытия не только между соседними ионами, но и между ближайшими отрицательными ионами, то окажется, что со стороны ближайшей плоскости на отрицательные ионы действует сила отталкивания, а на положительные ионы — притяжения. В этом случае поверхностные отрицательные ионы будут смещаться наружу, а положительные — внутрь. Таким образом, возникает дипольный момент на поверхности, который в нашем случае увеличивает χ и работу выхода. Кроме того, поверхностные ионы (в отличие от объемных) оказываются в электрическом поле, которое их поляризует. Если поляризуемости ионов не равны, то опять возникнет результирующий дипольный момент. Если поляризуемость отрицательных ионов больше, чем положительных, то получающийся дипольный момент уменьшит χ . Детальные расчеты [26], проведенные для кристалла NaCl с учетом изменения состояния пяти атомных слоев у плоскости (100), привели к общему изменению χ всего на 0,085 эв, однако в других случаях оно может оказаться больше. Поляризация и смещение поверхностных атомов могут быть разными для разных кристаллографических граней. Это может быть источником некоторой анизотропии работы выхода.

Смещение поверхностных ионов может давать большее изменение работы выхода в случае твердых растворов. Уже отмечалось, что твердые растворы (BaSr)O и (SrCa)O имеют меньшую работу выхода, чем простые соединения. Возможно это объясняется тем, что в твердых растворах более крупные ионы, например Ba^{++} в (BaSr)O, должны

испытывать повышенное давление со стороны соседей. Поэтому в поверхностном слое они должны несколько выдвигаться наружу, создавая дипольный момент, уменьшающий работу выхода. При образовании тройного твердого раствора $(\text{BaSrCa})\text{O}$ можно ожидать большего увеличения дипольного момента поверхности (состав твердого раствора в поверхностном слое должен отличаться от среднего).

Локальные состояния на поверхности ионного кристалла рассматривались в [27]. Теоретические расчеты оказываются очень простыми, если считать, что электрон проводимости движется по подрешетке положительных ионов, а дырки — отрицательных ионов. Образование поверхностных состояний на идеальной поверхности кристалла в этой модели объясняется уменьшением электростатического потенциала для поверхностных ионов по сравнению с объемными. Для грани (100) решетки типа NaCl это уменьшение составляет приблизительно 4%, т. е. около 0,7 эв для BaO . Поэтому энергия электрона, локализованного на поверхностном положительном ионе, будет меньше энергии электрона проводимости в объеме — возникают поверхностные акцепторные уровни ниже дна зоны проводимости. Аналогичным образом выше края валентной зоны возникают донорные поверхностные уровни. Концентрация поверхностных уровней в этой модели равна количеству ионов на единице поверхности кристалла, т. е. очень велика. В действительности поверхностные уровни должны расширяться в поверхностные зоны. Они будут оказывать стабилизирующее влияние на положение уровня Ферми на поверхности при изменении положения уровня Ферми в объеме (см. § 11 гл. III).

Следует отметить, что модель, использованная для расчета положения поверхностных уровней, является довольно грубой и сделанные численные оценки могут впоследствии значительно измениться. Однако существование уровней (зон), локализованных на поверхности ионных кристаллов вряд ли подлежит сомнению.

§ 3. Краткий обзор свойств ZnO

Окись цинка изучена значительно лучше [4, 5, 28, 29], чем оксиды других двухвалентных металлов. Хотя ZnO является преимущественно ионным кристаллом, электро-

проводность ZnO имеет в основном электронный, а не ионный характер. Поэтому для ZnO лучше известны свойства примесных атомов и дефектов решетки, положение связанных с ними донорных и акцепторных уровней,— когда преобладает ионная проводимость, обо всем этом приходится судить только по оптическим свойствам вещества. Для ZnO имеются данные и о влиянии адсорбированных атомов на концентрацию электронов проводимости у поверхности кристалла. Поэтому целесообразно перед рассмотрением дефектов в окислах щелочноземельных металлов, относительно электрических свойств которых пока имеется сравнительно мало экспериментальных данных, сделать краткий обзор свойств ZnO . На основании рассмотрения только щелочногалогидных соединений у читателя могло бы составить одностороннее представление о свойствах ионных кристаллов.

ZnO кристаллизуется в гексагональной решетке типа вюрцита, с упаковкой атомов менее плотной, чем в решетке типа $NaCl$. Это связано с малыми размерами иона Zn^{++} по сравнению с ионом O^{--} и энергией перекрытия больших отрицательных ионов. В решетке типа $NaCl$ положительный ион имеет ближайшими соседями шесть отрицательных ионов, в решетке типа цинковой обманки, в которой кристаллизуются ZnS , $ZnSe$ и $ZnTe$,— четыре соседа, сложная решетка вюрцита представляет собой некоторый промежуточный случай. Вследствие малых размеров и менее плотной упаковки атомов ион Zn^{++} легко переходит в междоузлие, и в ZnO легче создать отклонение от стехиометрического состава.

Резкое различие электрических свойств ZnO и щелочногалогидных соединений связано также с разным поведением примесных атомов. В щелочногалогидных кристаллах двухвалентные примеси замещения (например, Sr^{++} вместо M^+) сопровождаются равным количеством вакансий V_M^- , на которые переходят лишние электроны. В ZnO металлы третьей группы (In , Al и др.) образуют водородоподобные донорные центры, которые легко ионизируются с образованием иона M^{+++} и электрона проводимости. Например, при добавке In в ZnO получались концентрации электронов проводимости (по Холлу) до 10^{20} см^{-3} и электропроводность $\sigma \approx 400 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной

температуре. Константа поляровой связи (см. (7.1.2)) $\alpha_0 = 0,85$, значительно меньше, чем у щелочногалогидных соединений, а подвижность электронов довольно велика: $200 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ при комнатной температуре.

На рис. 8.10 показана [4] схема энергетических уровней дефектов в ZnO: вакансий и междоузельных атомов Zn. Ширина запрещенной зоны и ее температурный коэффициент измерены оптически. Положение мелких донорных

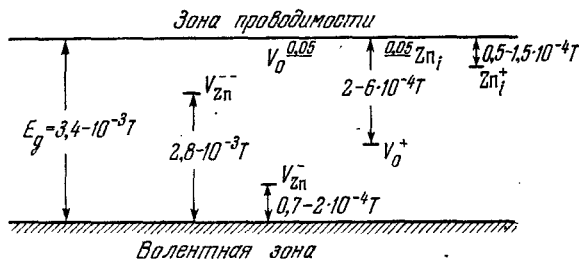
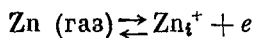


Рис. 8.10. Схема энергетических уровней дефектов в ZnO: вакансий и междоузельных атомов Zn; [4].

уровней определено по электрическим измерениям при низкой температуре. Положение других уровней определено с меньшей точностью по сопоставлению электрических свойств, оптического поглощения и люминесценции. Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны хорошо измерен оптически и равен $\sim 10^{-3}$ эВ/град. Для высоких температур, при которых исследуется взаимодействие примесей, изменение ширины запрещенной зоны необходимо учитывать. Положение акцепторных уровней на рис. 8.10 показано относительно края валентной зоны, положение донорных уровней — относительно дна зоны проводимости. Интересно отметить, что акцепторный уровень V_{Zn}^- лежит выше, чем донорный уровень V_{O}^+ , поэтому если бы в ZnO преобладали дефекты по Шоттки, то преобладали бы однозарядные вакансии V_{Zn}^- и V_{O}^+ , а не двухзарядные V_{O}^{++} и V_{Zn}^{--} .

В «естественном» состоянии ZnO обладает электронной проводимостью, которая связана с присутствием небольшого количества избыточных атомов Zn в междо-

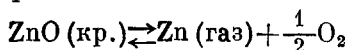
узлиях. При отжиге в парах Zn при высокой температуре (около 1000° С) концентрация электронов увеличивается примерно пропорционально $p_{\text{Zn}}^{1/2}$. Этого и следовало ожидать, если считать, что однозарядные ионы цинка в междоузлиях находятся в равновесии с паром металла



и

$$\frac{[\text{Zn}_i^+] n}{p_{\text{Zn}}} = \frac{n^2}{p_{\text{Zn}}} = \text{const.} \quad (8.3.1)$$

При отжиге в кислороде электропроводность уменьшается, причем $\sigma \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4}$. Так как в газовой фазе над кристаллом имеется равновесие



и

$$\frac{p_{\text{Zn}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{ZnO}}} = \text{const.}, \quad (8.3.2)$$

то $p_{\text{Zn}} \sim p_{\text{O}_2}^{-1/2}$. Поэтому из (8.3.1) следует, что действительно $\sigma \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4}$.

Из примесных атомов в ZnO донорами являются In, Al, Cr, Li и H. Так как водород быстро диффундирует в твердом теле, равновесие при отжиге в H₂ достигается очень быстро. На рис. 8.11 показана зависимость холловской концентрации электронов в ZnO от температуры при разных давлениях H₂ (в атм). Из рис. 8.11 следует, что энергия растворения H₂ в ZnO равна ~0,8 эв, а также, что концентрация электронов пропорциональна $p_{\text{H}_2}^{1/4}$. Это соответствует представлению, что атомы водорода при растворении диссоциируют, переходят в междоузлия и ионизируются

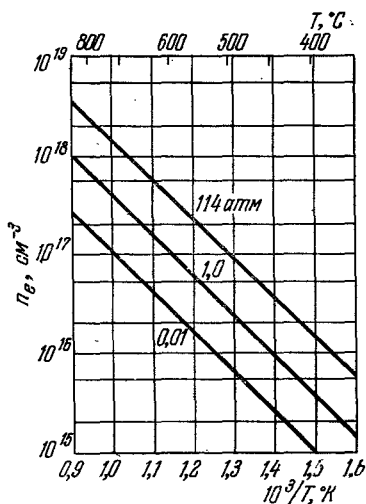
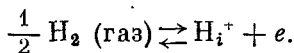
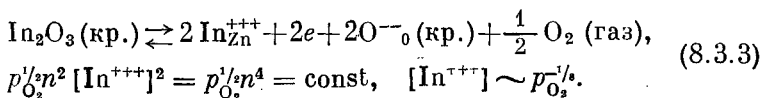


Рис. 8.11. Зависимость холловской концентрации электронов в ZnO от температуры при разных давлениях H₂ [5].

Растворимость примесей может зависеть от давления кислорода. Например, когда ZnO находится в контакте с In_2O_3 , растворение In происходит согласно уравнению



Интересно влияние лития. Литий в восстановительной среде увеличивает электропроводность, а в окислительной — уменьшает. Это объясняется тем, что в междоузлии Li является донором, а замещая ион Zn^{++} в узле, становится акцептором.

Приведем некоторые данные относительно поверхностной проводимости ZnO , они будут полезны при обсуждении механизма электропроводности пористого оксидного покрытия катодов при низкой температуре, а также вопроса об основных донорных центрах, определяющих активность оксидных катодов. На рис. 8.12 показана температурная зависимость электропроводности кристаллов ZnO , имеющих форму игл диаметром несколько десятых миллиметра, после разной обработки в атмосфере водорода и кислорода [5]. По оси ординат отложена полная электропроводность между двумя платиновыми зондами, расположенными на расстоянии ~ 1 мм по длине иглы. Кривая 8 получается после прогрева образца в вакууме при $800^\circ C$ в течение 10 сек. Такой прогрев полностью

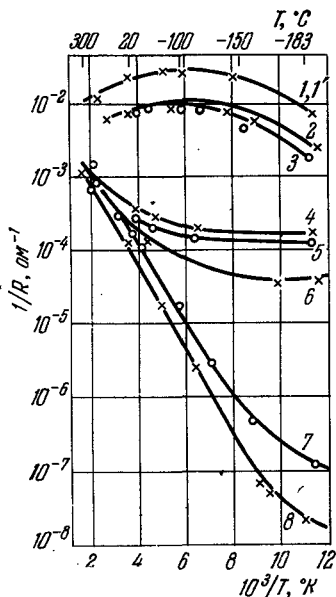


Рис. 8.12. Температурная зависимость электропроводности кристаллов ZnO , имеющих форму игл диаметром несколько десятых миллиметра, после разной обработки в атмосфере H_2 и O_2 [5]. Объяснение кривых дано в тексте.

стоянии ~ 1 мм по длине иглы. Кривая 8 получается после прогрева образца в вакууме при $800^\circ C$ в течение 10 сек. Такой прогрев полностью

снимал результаты предыдущей обработки. Кривые 1, 2, 4, 6 получены после разной обработки в атмосфере H_2 с последующим стабилизирующим нагревом при $300^\circ C$ в течение 10 мин: 1 — $p_{H_2} = 5 \text{ атм}$, $T = 600^\circ C$, $t = 15 \text{ мин}$; 2 — $p_{H_2} = 25 \text{ атм}$, $T = 500^\circ C$, $t = 15 \text{ мин}$; 4 — $p_{H_2} = 1 \text{ атм}$, $T = 800^\circ C$, $t = 3 \text{ сек}$; 6 — $p_{H_2} = 6 \text{ атм}$, $T = 500^\circ C$, $t = 15 \text{ мин}$. Затем образцы подвергались воздействию кислорода: $p_{O_2} = 3 \text{ мм рт. ст.}$, $T = 20^\circ C$, $t = 3 \text{ мин}$; кривые 1', 3, 5, 7 получены после кривых 1, 2, 4, 6 соответственно. Температура и продолжительность измерений выбирались таким образом, чтобы кислород не успевал диффундировать в глубь образца, а мог бы только, адсорбируясь на поверхности, захватить часть электронов проводимости из объема и влиять на концентрацию носителей тока только в приповерхностном слое толщиной порядка L_D . В случае кривой 1 (высокое давление H_2 , высокая температура и продолжительная экспозиция) водород успевает продиффундировать вглубь и создать большое количество донорных центров в объеме,

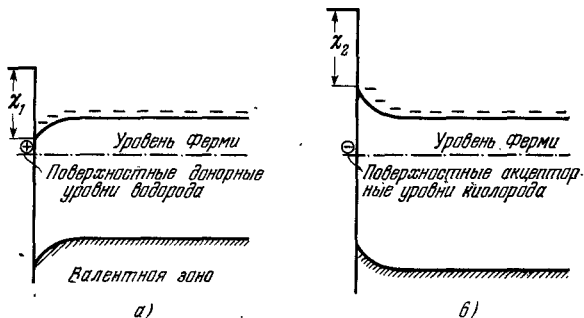


Рис. 8.13. Влияние на поверхностную электропроводность ZnO адсорбированного водорода (а) и адсорбированного кислорода (б).

а также на поверхности (рис. 8.13, а). После адсорбции кислорода электропроводность у поверхности уменьшится (рис. 8.13, б), но так как дебаевский слой, обедненный носителями, в этом случае много меньше толщины образца, это не сказывается заметно на общей

электропроводности образца. Другая ситуация возникает при более низкой температуре нагрева и меньшем давлении H_2 . Донорных центров получается меньше. Возможно также, что водород не успевает продиффундировать на всю глубину образца. Это видно из сравнения кривой *б* и кривой *1*, для которых электропроводность различается больше чем на два порядка при низких температурах. Сравнение кривых *7* и *б* показывает, что в этом случае влияние адсорбированного кислорода очень сильно. Это получается потому, что либо дебаевская длина сравнима с размерами образца, либо водород успел продиффундировать на небольшую глубину. Кривые *2, 3 и 4, 5* по казывают промежуточные случаи.

Можно приближенно считать, что кислород устраняет поверхностную проводимость образцов ZnO , создаваемую избыточными электронами у поверхности (рис. 8.13, *а*). Если характеризовать поверхностную проводимость величиной $\sigma_{пов}$, то полная электропроводность поверхности ($1/R$) между зондами на расстоянии l равна

$$\frac{1}{R} = \sigma_{пов} \frac{P}{l}, \quad (8.3.4)$$

где P — периметр образца.

Так как в эксперименте P примерно равнялось l , то полная электропроводность (рис. 8.12) даст возможность судить о поверхностной проводимости $\sigma_{пов}$. Видно, что поверхностная проводимость ZnO может быть порядка 10^{-4} ом^{-1} . При низких температурах и диаметре образца 100 мкм поверхностная проводимость может быть значительно больше объемной.

Если принять подвижность электронов у поверхности равной $\sim 50 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, то концентрация свободных электронов на единицу поверхности получается около $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, а объемная концентрация при толщине дебаевского слоя $\sim 1 \text{ мкм}$ получается $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. По порядку величины эти цифры представляются разумными.

Еще сильнее, как и следовало ожидать, влияет кислород на электропроводность тонких пленок ZnO [5]. Объемная электропроводность σ таких образцов вследствие наличия электропроводности по поверхности

может быть довольно большой:

$$\sigma \sim \sigma_{\text{пов}} \frac{P}{\bar{s}} K \sim K \frac{\sigma_{\text{пов}}}{d}, \quad (8.3.5)$$

где \bar{s} — среднее сечение на одно зерно, имеющее средний диаметр d ; K — некоторый коэффициент, учитывающий сопротивление контактов. Если положить $d \approx 1$ мкм и $K \approx 0,01$, то из (8.3.5) получается $\sigma \sim 100 \sigma_{\text{пов}}$.

Недавно [30] были исследованы фотоэлектрические свойства поверхности ZnO, полученной сколом кристалла в вакууме. Полная работа выхода, измеренная по контактной разности потенциалов, оказалась равной 4,68 эв, сродство к электрону $\chi = 4,57$ эв. Изгиб зон у поверхности для образца с концентрацией доноров $\sim 10^{17}$ см⁻³ получился малым ($\sim 0,01$ эв).

§ 4. Дефекты в кристаллах окислов щелочноземельных металлов

Изучение дефектов в кристаллах MgO, CaO, SrO, BaO в настоящее время еще не продвинулось настолько, чтобы можно было, зная внешние условия, определить концентрацию дефектов и положение уровня химического потенциала электронов. Отметим ряд серьезных обстоятельств, мешающих исследованию дефектов в этих кристаллах.

Все эти кристаллы имеют низкую электропроводность. Поэтому положение уровней примесей измеряется в основном оптическим путем, хотя в данном случае можно ожидать большого различия между оптическими энергиями возбуждения и высвечивания (люминесценции). Последние в свою очередь должны отличаться от термически равновесных уровней энергии, проявляющихся при электрических измерениях.

Значительная часть электрических измерений производилась на спеченных поликристаллических образцах из-за трудности получения монокристаллов, а отчасти еще потому, что в больших кристаллах очень медленно устанавливается равновесие. В поликристаллических образцах большую роль могут играть контактные сопротивления между зернами, а также поверхностные явления.

Подвижность электронов измерена только для BaO и лишь в одной работе [31].

Теоретические расчеты энергии образования дефектов менее надежны, чем в щелочногалогидных кристаллах. Если в щелочногалогидных соединениях энергия Маделунга равна 7—10 эв, то у оксидов она должна быть в 4 раза больше (заряд иона равен 2). Поскольку представляют интерес дефекты, имеющие энергию образования 2—4 эв, при расчетах приходится оперировать с малыми разностями больших энергий, что сильно уменьшает точность результата.

Последнее время появилось значительное количество работ, посвященных оптическим и магнитным свойствам примесных ионов в MgO, CaO и SrO. Однако пока они касаются в основном ионов, электронные термы которых слабо связаны с решеткой, расположены глубоко в запрещенной зоне и мало влияют на электрические свойства кристаллов. Кроме того, изучению BaO — наиболее интересного соединения с точки зрения термоэмиссии — посвящено мало работ, видимо вследствие его высокой гигроскопичности.

По аналогии со щелочногалогидными кристаллами и ZnO можно ожидать, что основными дефектами в оксидах являются вакансии ионов в кислородной и металлической подрешетках, примесные ионы трехвалентных, а также, возможно, одновалентных металлов. При этом вакансия относительно ионной решетки может быть нейтральной, либо одно-, либо двухзарядной. Установлено, что центры окраски, возникающие при прогреве кристалла в парах металла, являются нейтральными вакансиями кислорода V_O^0 , т. е. пустыми узлами, в которых ион кислорода O^{--} заменен двумя электронами, так что в целом электрическая нейтральность сохраняется. О наличии в центрах окраски двух электронов убедительнее всего говорит отсутствие электронного парамагнитного резонанса [32] в окрашенных кристаллах BaO *). Полоса поглощения центра окраски в BaO лежит около 2 эв. Оптическое поглощение сопро-

*) Согласно принципу Паули в основном состоянии двухэлектронной системы спины электронов имеют противоположное направление. Поворот спина возможен только при переходе одного из электронов в возбужденное состояние.

вождается фотопроводимостью. Поэтому (а также по аналогии со щелочногалогидными кристаллами) можно думать, что энергия термической ионизации центра окраски составляет ~ 2 эв. Однако для объяснения температурной зависимости электропроводности [33] нужно допустить, что при температуре 1000°K термическая энергия ионизации равна всего $\sim 0,4$ эв (см. гл. VII, § 1).

Энергия основного состояния второго электрона в вакантном узле O^{--} по расчетам, производившимся для MgO , очень велика и составляет ~ 13 эв относительно уровня вакуума [34]. Энергия возбуждения этого электрона значительно меньше, чем энергия ионизации, и по расчету получается равной ~ 5 эв. Это хорошо согласуется с оптическими измерениями [35] на кристаллах MgO , облученных нейтронами. Исследуя эффект Фарадея (вращение плоскости поляризации в магнитном поле) одновременно с ЭПР, удалось установить [35], что линия поглощения с $h\nu = 4,95$ эв связана именно с возбуждением неспаренного электрона (F -центра) в кислородной вакансии. Расчеты волновой функции одного электрона в F -центре, производившиеся в модели точечных ионов [15], хорошо подтверждаются и данными по ЭПР в кристаллах SrO , облученных нейтронами [36]. Можно ожидать, что и в BaO донорный уровень V_O^+ будет лежать глубоко в запрещенной зоне, где-то у края валентной зоны. По аналогии можно ожидать, что акцепторный уровень V_M^{--} будет лежать значительно выше, чем уровень первого электрона (V_M^-) в вакансии металла.

Таким образом, мы приходим к схеме электронных энергетических уровней в BaO , показанной на рис. 8.14. Для ширины запрещенной зоны E_g , величины χ и энергии ионизации центра окраски указаны их значения (в электрон-вольтах), получаемые из оптических измерений. В соответствии со сказанным акцепторный уровень V_{Ba}^{--} показан выше донорного уровня V_O^+ . Если это соответствует действительности, то преобладающими дефектами по Шоттки будут центры V_O^+ и V_{Ba}^{--} , а не двухзарядные вакансии V_O^{++} и V_{Ba}^{--} , для которых имеются ориентировочные расчеты энергии образования [37]. Это отчасти

подтверждается тем, что в кристаллах SrO, облученных нейтронами, образуется большое количество F -центров (V_O^+), устойчивых к отжигу при температуре 180°C в течение нескольких часов [36].

Энергию образования дефектов по Шоттки можно оценить по температуре плавления. У KCl и NaCl $E_{\text{Ш}} \sim 2 \text{ эв}$ и температура плавления $\sim 1050^\circ\text{K}$. Если считать, что

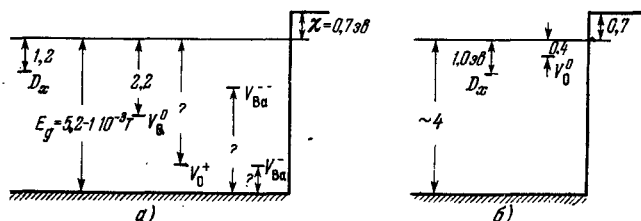


Рис. 8.14. Ориентировочная схема энергетических уровней в BaO:

а) при комнатной температуре по оптическим данным; б) при температуре 1000°K по электрическим измерениям [33] и окрашиванию кристаллов [44]. D_x — донорный уровень неизвестного происхождения, энергия дана в электрон-вольтах.

плавление наступает, когда в кристалле накапливается более или менее одинаковая концентрация дефектов по Шоттки, то для BaO получается $E_{\text{Ш}} \sim 4 \text{ эв}$, а для SrO $E_{\text{Ш}} \sim 5 \text{ эв}$.

На рис. 8.14 не показаны ассоциированные вакансии, хотя при низких температурах они, наверное, преобладают. Можно написать выражения, аналогичные закону действующих масс [4], определяющие равновесную концентрацию всех дефектов, однако вряд ли это стоит делать, так как пока имеющихся экспериментальных данных совершенно недостаточно.

Из примесных центров в кристаллах лучше других исследованы парамагнитные ионы. Так, из спектров ЭПР в SrO обнаружены [38] двухвалентные ионы Mn^{++} , V^{++} , Eu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} и трехвалентные ионы Fe^{+++} , Cr^{+++} , Cd^{+++} . Аналогичные ионы имеются в CaO [39, 40, 41], BaO [42], MgO [43]. Как и в щелочногалоидных соединениях, присутствие трехвалентных ионов в SrO, MgO, CaO не сопровождается появлением заметной электропро-

водности. Поэтому приходится предположить, что растворение примесей замещения более высокой валентности сопровождается появлением соответствующего количества вакансий кислорода V_{O}^- или V_{O}^{--} . При низких температурах эти вакансии ассоциируются с примесными ионами и вызывают обнаруженные экспериментально расщепление и сдвиг электронных термов ионов [43] *).

Электростатическая энергия электрона в положительном узле решетки $2\alpha_M q^2/x_0$ для BaO равна 18 эв и сравнима с третьим потенциалом ионизации некоторых трехвалентных атомов (например, Y — 20,4 эв, La — 19,1 эв, Sc — 24,8 эв). Если принять во внимание уменьшение энергии ионизации вследствие деформации решетки и величину χ , то получается, что волновая функция донорных уровней ряда трехвалентных ионов в решетке BaO должна быть скорее водородоподобной, а не локализованной около примесного иона. Термическая энергия ионизации водородоподобного донорного центра в BaO при $\epsilon_0 = 34$ и $\epsilon_\infty = 4$ должна равняться [4] $0,185 m^*/m_0$ эв, а оптическая $0,46 m^*/m_0$ эв (без поправки на центральную ячейку).

Экспериментально такие локальные донорные уровни достоверно (например, оптически) не обнаружены, так как вследствие появления компенсирующих акцепторных центров, например V_{M}^- , по-видимому, не удастся поднять уровень химического потенциала электронов так высоко, чтобы водородоподобные уровни оказались заполненными. Однако некоторые экспериментальные данные по электропроводности неокрашенных и окрашенных кристаллов [33] (см. гл. VII, рис. 7.5) указывают на существование какого-то донорного уровня, лежащего приблизительно на 1 эв ниже дна зоны проводимости. Из-за наличия компенсирующих акцепторных центров уровень химического потенциала электронов при низкой температуре должен лежать где-то вблизи донорных уровней, при этом электропроводность должна расти с энергией активации ~ 1 эв.

*) Любопытно отметить, что энергетически наиболее выгодным положением вакансии V_{M}^- около примесного иона M^{+++} оказался [43] соседний узел в направлении (100), а не расположенный ближе узел в направлении (110).

При высоких температурах, когда почти все донорные центры будут ионизованы, рост σ должен замедляться, что соответствует эксперименту [33]. В окрашенных же кристаллах вследствие наличия большого числа донорных уровней, энергия ионизации которых уменьшается с ростом температуры, уровень Ферми с температурой начинает быстро идти вверх. При большой концентрации центров окраски начинает наблюдаться размытая линия при $h\nu \sim 1,2 \text{ эв}$. Возможно, что это поглощение и связано с примесным центром, ответственным за электропроводность в неокрашенных кристаллах, как показано на рис. 8.14, а. Рядом на рис. 8.14, б показаны термические значения энергий при температуре $\sim 1000^\circ \text{K}$.

Перейдем к рассмотрению других экспериментальных данных, помогающих определить положение донорных и акцепторных уровней в BaO.

Тиммер [44] окрашивал кристаллы BaO при температурах 1423 и 1473°K и разных давлениях паров бария, которые определялись по температуре металлического Ba. Образцы закаливались и концентрация центров окраски n_F определялась по формуле Смакулы при силе осциллятора, равной $1/2$. Результаты показаны в таблице 8.2 для шести кристаллов BaO.

Таблица 8.2
Концентрация центров окраски
в BaO по данным [44]

$T_{\text{BaO}},$ $^\circ\text{K}$	$T_{\text{Ba}},$ $^\circ\text{K}$	$n_F(10^{18})$	$n_c(10^{18})*$
1473	1108	120	415
1473	998	51,3	63,1
1473	908	29,3	7,86
1423	938	41,3	17,5
1423	849	19,9	2,36
1423	783	7,6	0,271

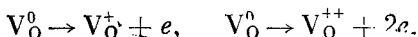
*) Данные по концентрации атомов пара исправлены согласно более точным данным по зависимости давления паров бария от температуры [45].

Выше было показано (см. (8.1.22)), что концентрация нейтральных F -центров (n_F) при температуре отжига должна быть пропорциональна концентрации атомов пара (n_v). А именно,

$$\frac{n_F}{N} = \frac{n_v}{N_v} \exp\left(-\frac{E_F + \Delta F'}{kT}\right), \quad (8.4.1)$$

где N_v — плотность состояний паров металла.

Кроме того, часть F -центров (V_O^0) может быть ионизована



Для каждой из написанных реакций имеем

$$\frac{n_F^+ n}{n_F} = K_1, \quad \frac{n_F^{++} n^2}{n_F} = K_2, \quad (8.4.2)$$

где постоянные K_1 и K_2 зависят от энергии ионизации и температуры. Кроме того, имеем условие электрической нейтральности

$$n_F^+ + 2n_F^{++} = n. \quad (8.4.3)$$

Собственной концентрацией дефектов по Шоттки в данном случае можно пренебречь, так как по формуле $N_{III} / N = \exp(-E_{III}/2kT)$ при $E_{III} = 4 \text{ эВ}$ получается, что в условиях эксперимента $N_{III} \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Из (8.4.1) — (8.4.3) следует, что если при температуре окраски F -центры слабо ионизованы, то $n_F \sim n_v$. Если преобладают однократно ионизованные центры, то $n_F \sim n_v^{1/2}$ и при двукратной ионизации $n_F \sim n_v^{1/3}$. Из данных Тиммера следует, что при $T = 1473^\circ \text{ К}$ $n_F \sim n_v^{1/3}$ и при 1423° К $n_F \sim n_v^{1/2}$. Таким образом, данные [44] как будто говорят о том, что при температуре $\sim 1500^\circ \text{ К}$ большинство F -центров ионизовано дважды. Однако это противоречит теоретическим оценкам величины второго потенциала ионизации F -центров в окислах щелочноземельных металлов. Поэтому возможно, что в действительности F -центры однократно ионизованы, но при закалке часть избыточного бария успевает выйти наружу.

Величина E_F не может быть определена из данных Тиммера [44], так как температуры 1423 и 1473° К оказались для этого слишком близкими. Однако из (8.4.1) и абсолютных значений концентрации следует, что E_F должна быть отрицательна, т. е. при растворении Ва в ВаО выделяется энергия. Это не противоречит оценке E_F по формуле, аналогичной (8.1.23):

$$E_F = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha_M (2q)^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + I_1 + I_2 + E_{V_O^{++}} - E_1^i - E_2^i - 2\chi, \quad (8.4.4)$$

где I_1 и I_2 — первый и второй потенциалы ионизации Ва (5,2 и 10,0 эв), $E_{V_O^{++}}$ — энергия образования дважды заряженной вакансии кислорода, E_1^i и E_2^i — энергия присоединения первого и второго электронов к вакансии.

Имеется краткое сообщение [46] о концентрации F -центров при отжиге СаО в парах Са. Окрашивание велось при $T = 1900^\circ \text{К}$ и $p_{\text{Са}} = 100 \text{ мм рт. ст.}$ Концентрация центров поглощения при 3,1 эв оказалась равной $n_F = 470 \cdot n_0^{0,9}$. Отсюда следует, что в СаО даже при 1900° К большинство F -центров не ионизовано. Величина E_F в (8.4.1) для СаО должна быть тоже отрицательной.

§ 5. Электропроводность оксида при равновесии с окружающими газами

Известно, что в зависимости от давления кислорода ряд окислов меняет характер проводимости: при низких давлениях преобладает электронная проводимость, а при высоких — дырочная. На рис. 8.15 показана [47] электропроводность спеченного слоя ВаО (плотность 2 г/см^3), нанесенного на керамику из чистой MgO, в зависимости от давления кислорода при разных температурах. При давлениях слева от минимума σ термо-э. д. с. отрицательна, справа — положительна. Минимальное значение σ должно соответствовать собственной проводимости. При этом, конечно, вследствие наличия примесей и структурных неоднородностей экспериментально минимум электропроводности должен получаться размытым.

В работах [48—50] эксперименты производились главным образом при больших давлениях O_2 . Окислы получались разложением спеченных карбонатов в вакууме при температуре $\sim 1000^\circ C$. Измерения производились потенциометрически на переменном токе. На рис. 8.16 показаны

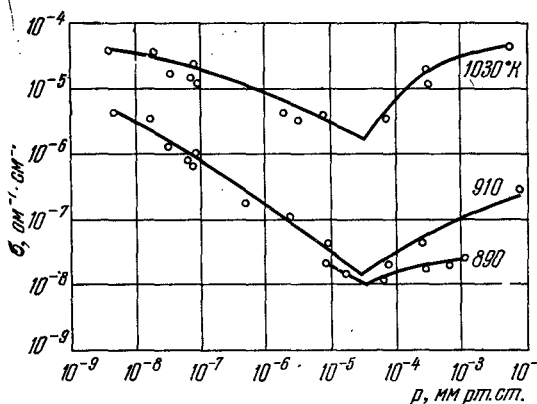


Рис. 8.15. Зависимость проводимости BaO от давления O_2 [47].

температурные зависимости электропроводности для образцов $(BaSr)O$ при разных давлениях кислорода. При увеличении p_{O_2} электропроводность медленно увеличивается. На том же рисунке внизу показана температурная зависимость термо-э.д.с. — знак α соответствует дырочной проводимости. Энергия активации электропроводности слегка растет с давлением и равна $1,34—1,41$ эв, примерно такое же значение получается и из наклона α при высоких температурах. Это значит, что уровень химического потенциала лежит приблизительно на $1,3$ эв выше края валентной зоны и слабо сдвигается при изменении давления O_2 и температуры. Если считать, что эффективная масса дырок порядка массы свободного электрона, то из значений α и σ получается, что подвижность дырок при $T = 1000^\circ K$ должна быть порядка $\sim 1 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, т. е. вполне разумная величина.

Зависимость электропроводности от давления кислорода удобно представлять в виде $\sigma \sim p_{O_2}^{1/x}$, как на рис. 8.17.

Видно, что равновесие в $(\text{BaSr})\text{O}$ достигается при температурах $\sim 1000^\circ \text{K}$ и выше, — это подтверждается и снятием временных зависимостей. Это для нас важный вывод, так как из него следует, что при рабочей температуре оксидное покрытие должно находиться в термодинамическом равновесии с окружающими газами или в

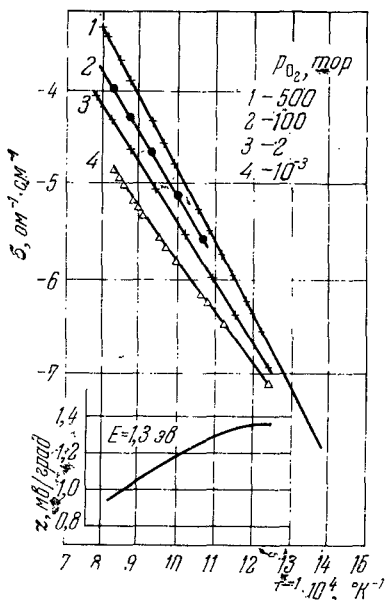


Рис. 8.16. Температурная зависимость электропроводности $(\text{BaSr})\text{O}$ при различных давлениях кислорода. Внизу — термо-э.д.с. [48].

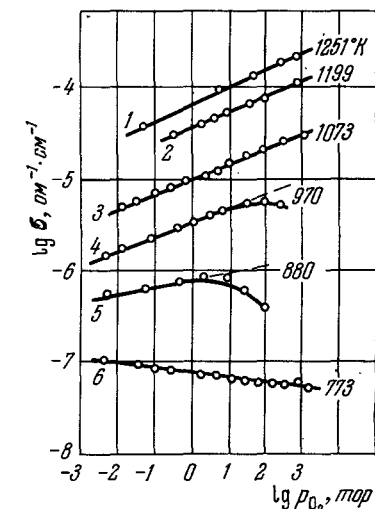


Рис. 8.17. Электропроводность $(\text{BaSr})\text{O}$ как функция давления [48] $\sigma \sim p_{\text{O}_2}^{1/x}$:
1 — $x = 5,0$; 2 — $x = 5,6$; 3 — $x = 6,2$;
4 — $x = 5,9$;

динамическом равновесии с вакуумом. Среднее значение величины x получается близким к 6. На рис. 8.18 приводятся зависимости σ от давления для BaO , SrO и CaO из [49, 50]. В [89] на спеченных образцах (пористость $\sim 10\%$) и монокристаллах SrO измерялась σ при $600^\circ \text{C} < T < 1400^\circ \text{C}$ и $10^{-5} \text{ атм} < p_{\text{O}_2} \leq 1 \text{ атм}$. Оказалось, что $\sigma \sim p^{1/x}$, где $x = 3,2 \div 4,6$. При низких температурах энергия

активации σ была $0,5 \text{ эв}$; σ существенно уменьшалась при снятии поверхностного слоя. При высоких температурах энергия активации равна $1,5 \text{ эв}$. Количество растворенного кислорода определялось прямым высокотемпературным взвешиванием; оно получилось большим (до $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Постоянная решетка при растворении O_2 не меняется; другие фазы, кроме SrO , не обнаружены

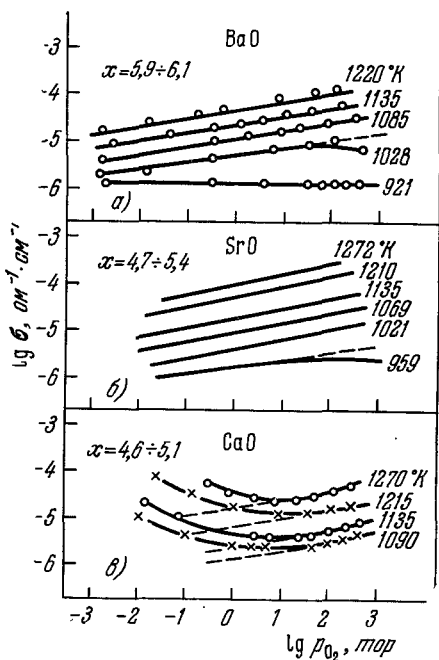
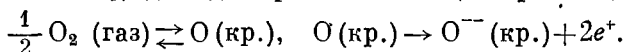


Рис. 8.18. Зависимость электропроводности окислов щелочноземельных металлов от давления O_2 ($\sigma = p^{1/x}$) [49].

Значение $x = 6$ можно получить [48, 49] из закона действующих масс, если предположить, что избыточный кислород входит в решетку при высоких температурах в основном в виде дважды заряженного акцепторного центра:



Тогда

$$\frac{[O]}{p_{O_2}^{1/2}} = K_1 \text{ и } \frac{[O^{--}][e^+]^2}{[O]} = K_2. \quad (8.5.1)$$

Из условия квазинейтральности следует, что $[O^{--}] = 2[e^+]$, и тогда из (8.5.1) получается, что концентрация дырок $[e^+] \sim p_{O_2}^{1/6}$. Если бы большинство акцепторных

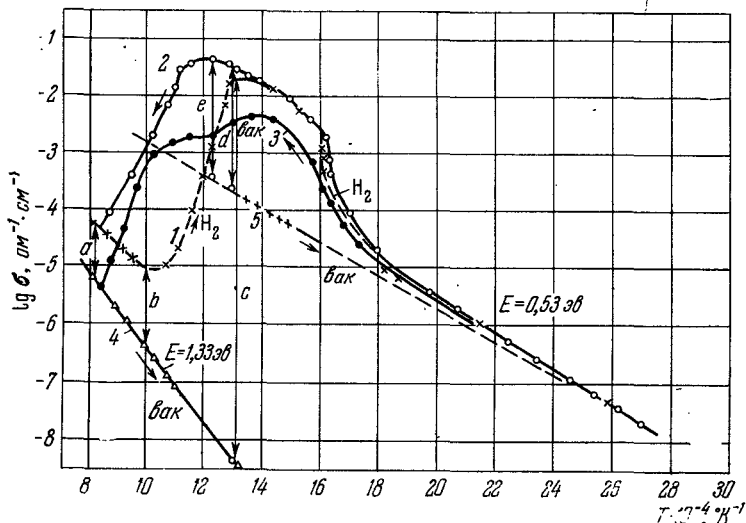


Рис. 8.19. Температурная зависимость электропроводности (BaSr)O при впуске и откачке водорода [48] (подробности в тексте).

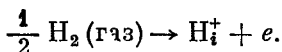
1 — $p_{H_2} = 180 \text{ тор}$; 2 — $p_{H_2} = 340 \text{ тор}$; 3, 4, 5 — $p_{H_2} < 10^{-4} \text{ тор}$ (вакуум).

центров при температуре эксперимента находилось в состоянии однозарядных ионов, то концентрация дырок была бы $\sim p_{O_2}^{1/6}$.

В работе [48] приводятся также данные о влиянии водорода при больших давлениях на электропроводность и эмиссию (BaSr)O. На рис. 8.19 кривая 4 показывает температурную зависимость электропроводности для «неактивного» исходного состояния образцов. Отрезки со стрелками *a*, *b*, *c* показывают новые установившиеся значения

σ после впуска водорода. Особенно большие изменения происходят при более низкой температуре (765° K), где наблюдалось изменение на 7 порядков (отрезок *c*) и очень большие для этих температур абсолютные значения электропроводности. При откачке водорода σ уменьшается, но остается на более высоком уровне, как показано отрезками *d*, *e*. Если охладить образец и потом снова нагревать в водороде или вакууме, то получаются сложные температурные зависимости σ , иллюстрируемые кривыми 1, 2 ($p_{H_2} = 180 \text{ тор}$ и 340 тор соответственно) и 3 (вакуум, $p < 10^{-4} \text{ тор}$).

При высоких температурах ($T > 1000^\circ \text{ K}$) в атмосфере H_2 установившиеся значения электропроводности $(BaSr)O$ обнаруживают простую зависимость от температуры и давления H_2 (рис. 8.20). При этом электропроводность растет с увеличением давления и температуры и в выражении $\sigma \sim p_{H_2}^{1/x}$ величина x получается близкой к четырем, что можно истолковать по аналогии с ZnO как растворение атомарного водорода в решетке с последующей ионизацией



Однако одной этой реакции недостаточно, чтобы объяснить сложную зависимость электропроводности от давления H_2 во всем широком интервале температур. Следует учесть также, что в начальном «неактивном» состоянии образцы содержали большое количество избыточного кислорода, оставшегося, видимо, после разложения карбоната, о чем свидетельствует очень низкое значение электропроводности на кривой 4. Обработка в H_2 привела в

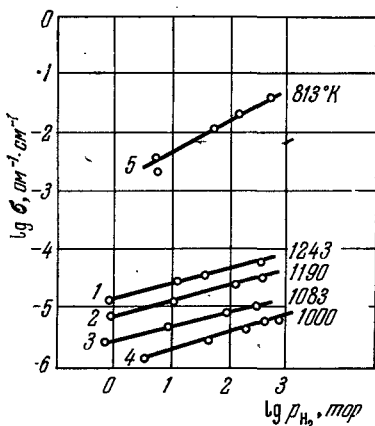


Рис. 8.20. Зависимость электропроводности от давления H_2 для $(BaSr)O$ при различных температурах ($\sigma = k p_{H_2}^{1/x}$) [48].

1 — $x = 4,0$; 2 — $x = 4,2$; 3 — $x = 4,2$; 4 — $x = 3,8$; 5 — $x = 2,3$.

первую очередь к более быстрому удалению избыточного кислорода из решетки, поэтому даже после откачки водорода получаются сразу более высокие значения σ . Однако и этого соображения недостаточно, чтобы объяснить наблюдавшийся резкий подъем σ в интервале температур 600—900° К. Возможно, что в этой области температур важную роль играют поверхностные процессы.

§ 6. Диффузия и ионная проводимость

Только благодаря диффузионным процессам устанавливается термодинамическое равновесие в твердой фазе, если оно в начальный момент было почему-то нарушено. Так как оксидный катод получается в результате химической реакции разложения карбонатов внутри лампы, то, естественно, должно пройти некоторое время (активации, тренировки), пока оксид придет в стационарное состояние, в котором его свойства будут определяться медленными процессами испарения на границе с вакуумом и химическими реакциями с примесями в Ni на границе с керном.

Скорость процессов диффузии определяется в первую очередь количеством дефектов и скоростью их движения [17]. Эти же процессы определяют и величину ионной проводимости кристаллов. Различают две области диффузии и ионной проводимости: примесную и собственную. В примесной области преобладают дефекты, связанную с историей приготовления образца: примеси, дислокации, границы кристалликов и т. п. В собственной области преобладают дефекты, вызванные тепловым движением решетки, например дефекты Шоттки, Френкеля. Примесный механизм диффузии характерен для более низких температур и мелкозернистых образцов. Собственная диффузия (и ионная проводимость) преобладает при высоких температурах в чистых и совершенных кристаллах. В пористом оксидном покрытии обмен атомами между зернами может происходить благодаря миграции по поверхности, а также испарению атома в одном месте и конденсации его в другом. Эти процессы должны происходить значительно быстрее, чем диффузия в твердой фазе, поэтому в целом процессы диффузии в поликристаллических по-

ристых образцах происходят быстрее, чем в монокристаллах. Если диффундирующая частица заряжена, то под действием электрического поля на процесс беспорядочных блужданий накладывается некоторое упорядоченное движение — электроперенос, ионная проводимость. Если примесный атом существует и диффундирует в виде иона, то подвижность u в электрическом поле должна быть связана с коэффициентом диффузии D соотношением Эйнштейна

$$u = D \frac{Zq}{kT}, \quad (8.6.1)$$

где Z — заряд иона.

При самодиффузии уравнение (8.6.1) может не выполняться, если самодиффузия осуществляется движением нейтральных дефектов, например спаренных вакансий.

Самодиффузия Ва в монокристаллах ВаО изучалась Редингтоном [51]. Использовался радиоактивный изотоп Ва¹⁴⁰ (с периодом полураспада 12,8 дня), который напылялся на поверхность в виде ВаО при низкой температуре самого кристалла. Затем исследуемые образцы подвергались отжигу в вакуумной печи при определенной температуре, чтобы дать возможность радиоактивному Ва¹⁴⁰ продиффундировать вглубь. Чтобы получить распределение Ва¹⁴⁰, с поверхности образца снимались микротомом последовательно тонкие слои ВаО и при помощи счетчика измерялось содержание в них Ва¹⁴⁰. Строились кривые распределения Ва¹⁴⁰ от поверхности в глубь образца и по ним определялся коэффициент диффузии D . Температурная зависимость коэффициента диффузии, как обычно, аппроксимировалась формулой

$$D = D_0 e^{-E/kT}, \quad (8.6.2)$$

где E — энергия активации диффузии.

Для измерения подвижности на образец наносились барьерные электроды и прикладывалось электрическое поле в направлении диффузии. Результаты [51] ясно указывают на наличие нескольких механизмов диффузии Ва. Специальные эксперименты обнаружили быструю диффузию Ва¹⁴⁰ по поверхности образца (миграцию) с небольшой энергией активации $E = 0,16 \pm 0,003$ эв. Абсолютные зна-

чения коэффициента поверхностной диффузии показаны на рис. 8.21.

На рис. 8.22 показана температурная зависимость для объемного коэффициента диффузии в интервале от 550 до 1520° K.

Хорошо видны две области диффузии: низкотемпературная ($T < 1350^\circ\text{K}$) с энергией активации $\sim 0,5$ эв

и высокотемпературная ($T > 1350^\circ\text{K}$) с очень большой энергией активации 11—12 эв. Оказалось, что одним значением коэффициента диффузии можно обойтись только при низких температурах, а в высокотемпературной области (рис. 8.23) нужно ввести два значения коэффициента диффузии: «у поверхности» и «в глубине» кристалла.

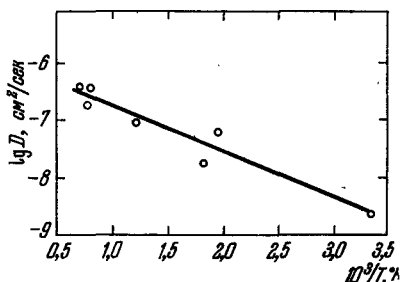


Рис. 8.21. Температурная зависимость коэффициента диффузии D бария по поверхности монокристалла BaO [51].

При этом в отличие от того, что имеет место обычно, диффузия Ba у поверхности происходит медленнее, чем в глубине (рис. 8.23).

Низкотемпературный коэффициент диффузии оказался структурно чувствительным. При закалке от температуры 1460° K он существенно (на 1—2 порядка) увеличивается, а при отжиге уменьшается. Опыты в электрическом поле показали, что, возможно, и при низкой температуре имеется два независимых механизма диффузии: один связан с переносом заряда, причем эффективный заряд иона оказывается близким к 2; на другой электрическое поле не влияет. Один механизм диффузии Редингтон [51] связывает предположительно с вакансиями, другой — с атомами Ba в междоузлиях, однако имеющихся данных недостаточно для однозначных выводов.

В высокотемпературной области коэффициент диффузии не зависит от предшествующей истории образца. Однако наблюдаемая энергия активации получилась значительно большей, чем для других оксидов [17]. Если пред-

положить, что высокотемпературная диффузия связана с образованием дефектов по Шоттки или Френкелю, то при температуре 1500°K расчет для экспериментально наблюдаемой энергии активации приводит к ничтожно малой концентрации дефектов. Что касается уменьшения скорости

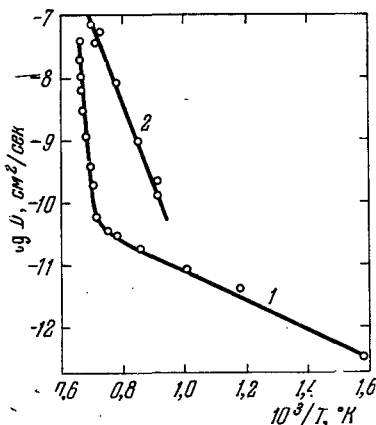


Рис. 8.22. Температурная зависимость объемного коэффициента диффузии Ва в ВаО [51] — кривая 1 и коэффициента диффузии центров окраски [57] — кривая 2.

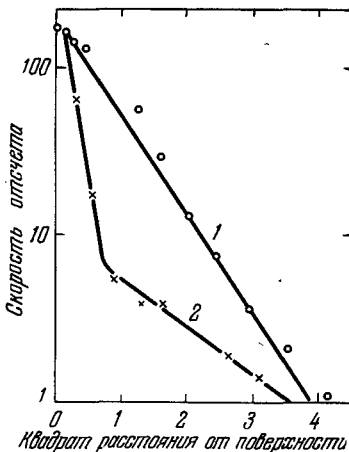


Рис. 8.23. Распределение активного бария по слою [51] для низких температур (1) и для высоких температур (2).

диффузии Ва «у поверхности», то это, возможно, связано с большим испарением кислорода, чем бария, с поверхности кристалла в вакууме. При динамическом равновесии (см. гл. IX) увеличение концентрации вакансий в кислородной подрешетке должно привести к уменьшению концентрации вакансий в подрешетке Ва и соответственно уменьшению коэффициента диффузии D .

Сравнивая свои результаты с измерениями электропроводности, Редингтон приходит к выводу, что ионная электропроводность монокристаллов ВаО в интервале температур $500\text{—}1350^\circ\text{K}$ мала по сравнению с электронной, достигая в некоторых случаях нескольких процентов электронной. Из [51] также следует, что при мелкокри-

таллическом оксидном покрытии катодов ионный перенос может осуществляться довольно быстро за счет поверхностной миграции.

Имеются некоторые данные и относительно других окислов щелочноземельных металлов. В [52, 52a] измерялась самодиффузия Ca в CaO. По более новым данным $D = 1,95 \cdot 10^{-7} \exp(-34000 / RT)$ [52a]. Предполагается, что энергия активации связана с миграцией дефекта. Автор считает, что в интервале 950—1400° C ионная проводимость составляет ~2% электронной.

Измерения коэффициентов диффузии кислорода и магния в MgO дали [53, 54]: $D_O = 2,6 \cdot 10^{-6} \exp[-62,4 / RT]$ и $D_{Mg} = 0,249 \exp[-79,0 / RT]$ (энергия активации в ккал / моль). Энергия активации ионной электропроводности MgO в тех же пределах, т. е. 2,7 ÷ 3,5 эв [55]. В [56] производилось разделение электронной и ионной составляющих в общей электропроводности при высоких температурах (1000 ÷ 1500° C). Оказалось, что электронная проводимость преобладает при больших давлениях кислорода (10^{-2} — 1 атм) и малых (10^{-6} атм); при промежуточных давлениях (10^{-4} — 10^{-5} атм) электронная составляющая электропроводности относительно уменьшается.

В [57] оптическими методами исследовалась диффузия центров окраски при прогревании монокристалла BaO в парах Ba. Распределение центров окраски хорошо описывалось диффузионным уравнением с одним коэффициентом диффузии, температурная зависимость которого показана на рис. 8.22, кривая 2. Величина коэффициента диффузии центров окраски и энергия активации отличаются от значений, полученных для самодиффузии Ba в BaO (кривая 1); видимо, в этих случаях имеют место разные механизмы диффузии.

В [57] исследовался также отжиг окрашенных кристаллов BaO. Оказалось, что распределение центров окраски при отжиге не описывается простым уравнением диффузии. Отжиг начинается с поверхности, но при этом образуется и движется внутрь резкая граница бесцветной и окрашенной областей кристалла. Авторы объясняют явления при отжиге коагуляцией избыточного бария в отдельную фазу.

§ 7. Гипотезы об основных донорных центрах в оксидном катоде

История оксидного катода к настоящему времени исчисляется больше, чем шестьюдесятью годами. И проблема выяснения тех физических и химических процессов, которые определяют высокие эмиссионные свойства катода, все время стояла в центре внимания исследователей [58—66]. В 20-е годы по аналогии с металлопленочными катодами считалось, что большая эмиссия оксидного катода в значительной степени определяется адсорбированными атомами бария. В 30-е и 40-е годы в связи с успехами физики твердого тела и физики полупроводников широкое распространение получила точка зрения, что оксидное покрытие является полупроводником, в котором положение уровня Ферми и, следовательно, работа выхода при рабочей температуре определяются концентрацией донорных центров в объеме. Предполагалось, что донорные центры создаются стехиометрическим избытком бария в кристалле, создающим свободные кислородные узлы — F -центры. Другая возможность — внедрение избыточного Ва в междоузлия — считалась менее вероятной из-за больших размеров атома и иона бария. Поверхностным свойствам уделялось относительно меньше внимания, чем объемным, на основании того экспериментального факта, что при активировании и дезактивировании оксида эмиссия и электропроводность изменялись таким образом, что их отношение оставалось постоянным [67]. Это считалось доказательством того, что величина χ не меняется в процессе активации оксида, пока Лешес и Винк [68] не показали, что при высоких температурах электропроводность оксидного покрытия катода определяется в основном свободными электронами в порах, а не электропроводностью кристалликов оксида.

В начале 50-х годов Нергаард [69] для объяснения спада импульсного тока со временем выдвинул гипотезу подвижных доноров, получившую широкое распространение. По этой гипотезе доноры в отсутствие тока распределены равномерно по покрытию. Прохождение тока сопровождается возникновением в оксиде электрического поля, под действием которого ионизованные доноры, имеющие

положительный заряд, начинают двигаться от наружной поверхности оксида в глубь слоя. При этом работа выхода поверхностного слоя, обедненного донорами, увеличивается. В паузах между импульсами под действием диффузии концентрация доноров выравнивается, так что к началу следующего импульса катод опять может давать большую эмиссию.

Одно из затруднений теории подвижных доноров заключалось в том, что она приводила к большим значениям коэффициента диффузии (и подвижности) F -центров в кристалликах оксида. Между тем прямые измерения [51] давали для коэффициента самодиффузии D бария в BaO при $T = 1100^\circ \text{K}$ значение порядка 10^{-8} — $10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ (в зависимости от предшествующей термообработки кристалла). За время восстановления эмиссии $t \sim 10^{-4} \text{ сек}$ доноры должны были успеть продиффундировать на глубину $x \approx (Dt)^{1/2} < 10^{-6} \text{ см}$, что значительно меньше размеров зерен и даже дебаевской длины. Для устранения этого затруднения Пламли [70, 71, 72] выдвинул гипотезу, в соответствии с которой основным донорным центром в оксидном покрытии является не избыточный Ва, а атомы водорода в междоузлиях. Эта гипотеза как-то объясняла большую подвижность доноров, однако она плохо согласовывалась с тем, что оксидный катод может работать очень долго в высоком вакууме.

В 50-х годах предположение, что активность оксида связана со стехиометрическим избытком бария в кристалликах, неоднократно подвергалось прямой экспериментальной проверке [73—77] с целью установить корреляцию между величиной тока эмиссии и концентрацией избыточного Ва в покрытии. Количество свободного бария определялось по методу, предложенному Берденниковой [78] еще в 1932 г. При этом оксид обрабатывается парами воды. Избыточный Ва окисляется по реакции $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO} + \text{H}_2$. Затем пары воды вымораживаются и измеряется давление образовавшегося водорода в замкнутом объеме.

Большая серия экспериментов по методу Берденниковой была произведена в лабораториях фирмы Белла [74, 75]. Исследовались диоды в сборке, отдельно катоды и отдельно оксидные покрытия, которые механически сни-

мались с кернов в вакууме. Сравнивались катоды на кернах из Pt, электролитического и активного Ni, после разного срока службы с током и без тока. Оказалось, что основное количество свободного водорода (99,7%) выделяется не оксидом, а всеми другими деталями лампы вне зависимости от того, покрыт катод оксидом или нет. Поэтому основные эксперименты производились либо на отдельных катодах, которые после пережигания крепления переводились в отдельную камеру, либо на счищенном оксиде. Результаты во многих отношениях получились обескураживающими. Например, катоды с платиновыми кернами, обладая значительно меньшей эмиссией, давали больше свободного водорода, чем катоды из активного никеля марки «А» (0,049% по весу Mg, 0,033% — Si и 0,04% — C). Катоды, покрытые чистым SrO и особенно чистым BaO, давали небольшую эмиссию сравнительно с двойным оксидом, но содержали столько же «свободного бария». Поскольку явной зависимости тока эмиссии от концентрации избыточного бария не было обнаружено, были применены специальные статистические методы исследования по каждой категории катодов в отдельности. Они также не обнаружили корреляции между содержанием избыточного металла в покрытии и током эмиссии. Чувствительность метода составляла 0,022 мг Ва, что при весе покрытия ~20 мг позволяло измерять концентрацию избыточного Ва до 10^{-6} от нормального содержания Ва в оксиде, если за время взаимодействия с парами воды (16 час. при комнатной температуре) успевал окисляться весь избыточный барий в оксиде. Обычно измеренное количество свободного Ва равнялось 1—2 мг, что соответствует относительной концентрации ~ 10^{-4} .

Сами авторы [74, 76] не склонны делать из своих экспериментов категорического вывода о том, что стехиометрически избыточный барий в кристалле не является основным донорным центром в оксиде. Дело в том, что активность катода может определяться очень небольшой концентрацией донорных центров. Концентрация электронов в зоне проводимости равна

$$n = N_c \exp\left(-\frac{\Phi - \chi}{kT}\right). \quad (8.7.1)$$

При эффективной массе электронов, равной массе свободного электрона, $\chi = 0,7 \text{ эв}$, $\varphi \approx 1,7 \text{ эв}$ и $T \approx 1000^\circ \text{ К}$ получается $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Если считать, что при высокой температуре все доноры ионизованы, то концентрация донорных центров $n_d = n$. Это на порядок меньше, чем чувствительность эксперимента в [74, 75] и на три порядка меньше, чем измеренное количество «свободного бария» в оксиде.

Конечно, можно ожидать, что чем больше общая концентрация свободного бария, тем больше Ва растворяется в решетке с образованием донорных центров. Но при этом могут вступить в игру и другие неконтролируемые факторы, например, температура поверхности оксида, дефекты в решетке, давление и состав остаточных газов, изменение сродства к электрону χ и т. д.

Из других предположений можно упомянуть о гипотезе, что основными донорами в оксидном покрытии являются коллоидальные частицы бария [79], ответственные также за полосу поглощения с $h\nu \approx 1,4 \text{ эв}$, которая появляется в кристаллах, содержащих большое количество центров окраски [33]. Трудно, однако, совместить эту гипотезу с данными Тиммера [44], который экспериментально показал, что коллоидальный барий может появляться только при давлениях паров бария больше 10^{-2} тор .

Хотя, как уже отмечалось, прямыми экспериментами [74, 75] не удалось установить непосредственную корреляцию между содержанием «свободного бария» в оксиде и его термоэлектронной активностью, имелось много косвенных подтверждений существования такой зависимости. В большом количестве работ (см., например, обзор О. В. Сорокина [80], содержащий обширную библиографию) показано, что воздействие кислорода даже при малых давлениях ($\sim 10^{-7} \text{ тор}$) приводит к значительному отравлению катода. Уменьшают эмиссию и другие окислители, например CO_2 , S [80]. С другой стороны, присутствие активных примесей в керне благоприятно сказывается на эмиссии, ускоряет и облегчает активирование катода при изготовлении. Известно также, что восстанавливающие газы (CH_4 , H_2 , C_2H_6) благоприятно сказываются на эмиссии оксида, особенно в случае покрытий с пониженной активностью.

Однако из практики производства катодов хорошо известно, что высокие значения эмиссии можно получать и на пассивных кернах, а активные катоды не поддаются дальнейшей активировке водородом. В [77] довольно большие токи эмиссии снимались с оксидного покрытия, нанесенного на чистую керамику из MgO без контакта с каким-либо металлом, так что ток эмиссии заряжал емкость между оксидом и электродом на другой стороне керамики. Интересно отметить, что, хотя эмиссия покрытия на керамике MgO получалась значительно худшей, чем у катодов серийных ламп, восстановление оксида атомарным водородом не давало заметного положительного эффекта.

Работы, выполненные в 60-х годах, внесли много нового. Доказано было [81], что спад эмиссии во время больших импульсных токов связан не с дрейфом подвижных доноров, а с явлением анодного отравления. Малые времена спада и восстановления эмиссии указывают, что в данном явлении основную роль играют не объемные, а поверхностные процессы, скорее всего адсорбция и десорбция кислорода, выделяющегося из анода.

Была как будто установлена связь между импульсной эмиссией и скоростью восстановления оксидного покрытия. Оксид взаимодействовал с углеродом, который диффундировал через никелевый керн [82, 83]. На рис. 8.24 показана [83] зависимость между скоростью выделения свободного стронция, которая определялась с помощью радиоактивного изотопа Sr^{89} , и величиной импульсной эмиссии. Видно, что большинство экспериментальных точек согласуется с предположением, что эмиссия пропорциональна давлению Sr (скорости испарения) в степени $1/2$, но в некоторых экспериментах получается более слабая зависимость. Однако следует отметить, что в более ранней работе [76], проводившейся на больших сроках службы, не было обнаружено корреляции между эмиссией и скоростью восстановления оксида.

В [84] была сделана попытка увеличить эмиссию оксидного катода введением донорных примесей. Такой метод уменьшения работы выхода представляется сам по себе очень заманчивым: чем больше концентрация доноров, тем выше уровень Ферми в объеме, и если бы, как в ZnO с добавкой In, удалось увеличить концентрацию доноров

до $\sim 10^{20}$ см⁻³, то полная работа выхода ϕ была бы близка к величине χ , т. е. составляла бы $\sim 0,7$ эв. По аналогии с ионными полупроводниками (ZnO, CdS) в качестве легирующей добавки были выбраны редкоземельные металлы (La, Gd, Nd, Er, Eu, Sm), легко образующие трехвалентные ионы*). Редкоземельная примесь в концентрации

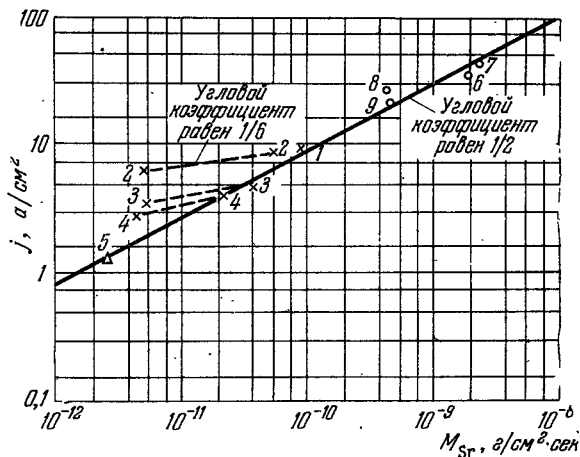


Рис. 8.24. Равновесная величина импульсной эмиссии в зависимости от равновесной скорости выделения стронция M_{Sr} для катодов из (BaSr)O, активированных углеродом, диффундирующим через никель. Пунктирные линии характеризуют начальный уровень эмиссии, существующий до того, как углерод достигает покрытия [83].

Точки 1—5 — при температуре 1073° К, точки 6—9 — при температуре 1089° К.

0,01—0,05% осаждалась вместе с карбонатами щелочноземельных металлов из раствора нитратов. Измерения в режиме недокала не обнаружили, однако, различия в токе эмиссии между чистыми оксидами и оксидами с примесями. Возможно, отсутствие эффекта связано с недостаточной растворимостью добавок или с тем, что вследствие медленной диффузии концентрация атомов редких зе-

*) У лантана, например, третий потенциал ионизации равен 19,1 эв, у алюминия 28,5 эв.

мель не успела установиться — проведенные эксперименты не дают на это ответа. Возможно также, что растворение трехвалентных ионов в BaO и SrO сопровождается возникновением вакансий в металлической подрешетке, являющихся акцепторами.

В настоящее время большинство исследователей [65, 66, 83, 85] придерживается точки зрения, что в основном активность оксидного катода определяется присутствием в решетке доноров — вакансий в кислородных узлах и акцепторов — вакансий в металлических узлах решетки. При разложении карбонатов оксид подвергается окислению выделяющимся CO_2 , растворяет в себе кислород и потому получается в неактивном состоянии. При нагревании, сопровождающем активирование, кислород выделяется наружу или связывается восстановителем в решетке. Активированию способствуют электролитические процессы, происходящие при пропускании тока (см. также гл. IX), при этом может быть существенной подвижность не только донорных центров, но и акцепторных [86]. Затем эмиссия стабилизируется, при длительной работе оксид находится в состоянии динамического равновесия, при котором процессы восстановления и окисления взаимно уравниваются. В условиях хорошего вакуума (существенно отсутствие окисляющих газов) устойчивое состояние в большой степени определяется свойствами самой кристаллической решетки. Внешние воздействия, если они не очень сильны, в значительной степени компенсируются противодействующими процессами в решетке: например растворение трехвалентных металлов — образованием вакансий в металлической подрешетке, или возникновение избыточного бария — усиленным испарением Ba с поверхности. Микроскопически процессы активирования и отравления мало еще изучены, так как соответствующие концентрации дефектов, возможно, очень малы ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$), так что нельзя отбросить и возможность влияния примесей. Не исключено, что объемные процессы могут компенсироваться изгибом зон у поверхности или изменением величины сродства к электрону (χ), — аналогичные процессы обнаружены экспериментально при сколе в вакууме кристаллов кремния с разной концентрацией донорных и акцепторных примесей [22].

На первый взгляд может показаться, что гипотеза о том, что основными донорами в оксидном катоде являются F -центры, опровергается прямыми экспериментальными данными Тиммера [44], который показал, что большие концентрации F -центров ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), предполагавшиеся в ранних работах, где считалось, что при $T = 1000^\circ \text{ К}$ ионизована лишь незначительная часть доноров, на самом деле получаются только при больших давлениях паров бария (порядка 10^{-1} мм). Это, конечно, на много порядков больше, чем возможное давление паров бария в оксидном покрытии катодов. Однако отсюда нельзя сделать категорический вывод, что в оксиде нет F -центров с концентрацией порядка 10^{15} см^{-3} , которая получается, если считать F -центры ионизованными [33] при рабочей температуре катода: если экстраполировать данные Тиммера в область низких концентраций, то $n_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответствует $p_{\text{Ва}} \approx \approx 10^{-9} \text{ мм}$. Следует также учесть, что такая концентрация необходима только у поверхности, а на глубине порядка или больше дебаевской длины концентрации доноров и акцепторов могут быть уже другими. Необходимый для эмиссии избыток бария у поверхности может образовываться и в результате испарения металла и кислорода с поверхности оксида. Подробнее вопрос о влиянии паров бария на оксидное покрытие рассматривается в следующей главе.

ПРОЦЕССЫ ПРИ АКТИВИРОВАНИИ
И ОТРАВЛЕНИИ ОКСИДНОГО КАТОДА§ 1. Работа выхода окислов щелочноземельных металлов
в вакууме

В предыдущей главе уже отмечалось, что при длительной работе оксидного катода в вакууме всегда устанавливается почти одинаковая величина работы выхода покрытия, не зависящая (или во всяком случае очень слабо зависящая) от содержания примесей в керне и исходных карбонатах *). Мы, таким образом, приходим к выводу, что при нагревании в вакууме оксид переходит в некоторое устойчивое состояние, определяемое решеткой кристалла. Оно не может быть состоянием полного термодинамического равновесия хотя бы потому, что при работе непрерывно происходит испарение оксида. Поэтому говорят об устойчивом состоянии динамического равновесия, при котором процессы активации и дезактивации уравниваются друг друга. В настоящем параграфе мы сделаем попытку подробнее описать процессы при динамическом равновесии и оценить теоретически получающуюся величину работы выхода оксида.

Рассмотрим один кристаллик оксида, для определенности BaO . При высокой температуре с его поверхности испаряются в вакуум молекулы BaO , а также атомы Ba и O , молекулы O_2 , ионы O^- . Неодинаковая скорость испарения компонент может вызвать отклонение от стехио-

*) Довольно значительный, однако, выигрыш в эмиссии получается при переходе к твердым растворам окислов $(BaSr)O$ и $(BaSrCa)O$ (см. гл. II, § 4, а также гл. VIII, § 2).

метрического состава кристалла, например появление вакансий на поверхности. Вакансии диффундируют вглубь и вызывают изменения в составе всего зерна. При рабочих температурах оксида коэффициент диффузии бария в ВаО получается [1] порядка 10^{-8} — 10^{-11} см²/сек. Время t установления равновесия между объемом и поверхностью порядка r^2/D (r — радиус зерна). Так как в оксиде $r \sim 1$ мкм, то $t \approx 1 \div 1000$ сек. Получается, что наиболее медленным процессом является испарение отдельных компонент с поверхности кристалликов, и при малом размере зерен объем успевает «подстраиваться» к поверхности. При слете с поверхности молекул ВаО не образуется электрически активных центров, при испарении кислорода возникает донорный центр, а бария — акцепторный. Таким образом, испарение отдельных компонент ионного кристалла влияет на положение уровня химического потенциала, а потому и изменения в работе выхода должны по-разному сказываться на скорости слета бария и кислорода. При испарении ион бария должен присоединить к себе два электрона; чем меньше работа выхода, т. е. чем больше электронов проводимости, тем чаще такой процесс будет происходить.

Различие в скорости испарения компонент, обусловленное различием в работе выхода, следует связывать с соответствующим изменением свободной энергии при испарении. Изменение свободной энергии системы кристалл ВаО + свободный ион Ва⁺⁺ при нейтрализации иона $\Delta F' = -I_1 - I_2 + 2\phi$, где I_1 и I_2 — потенциалы ионизации бария, ϕ — полная работа выхода кристалла. Поэтому, чем меньше работа выхода, тем больше уменьшение свободной энергии $\Delta F'$. Наоборот, при испарении ион О⁻ отдает два электрона в зону проводимости кристалла. Изменение свободной энергии системы кристалл + свободный ион О⁻ при нейтрализации иона равно $\Delta F'' = S_1 + S_2 - 2\phi$, где S_1 и S_2 — сродство кислорода к первому и второму электронам. Поэтому, чем больше работа выхода, тем меньше увеличение свободной энергии $\Delta F''$ при испарении кислорода.

В статистической механике показывается [2], что вероятность флуктуации w пропорциональна $\exp(-\Delta F/kT)$, где ΔF — увеличение свободной энергии при флук-

туации. Если рассматривать слет бария и кислорода как результат некоторых флуктуаций, то получается, что если работа выхода почему-либо увеличится, то увеличится скорость испарения кислорода и уменьшится скорость испарения бария. Так как при испарении кислорода возникает донорный центр, а при испарении бария — акцепторный, то в результате работа выхода начнет уменьшаться. Стационарное состояние работы выхода в вакууме получается, когда скорости испарения бария и кислорода равны.

Попробуем количественно оценить стационарное значение работы выхода, получающееся из таких представлений. Воспользуемся так называемой «теорией активированного комплекса», которая с успехом применяется при рассмотрении химических реакций [3], адсорбции [3, 4] и диффузии [5, 6]. Согласно этой теории скорость испарения с единицы поверхности равна

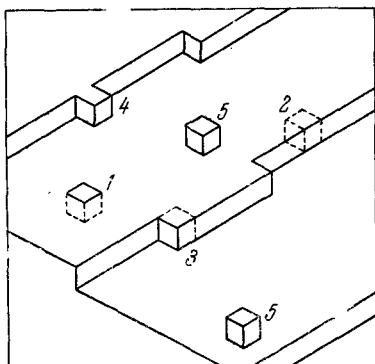


Рис. 9.1. Схематическое изображение поверхности раздела металл — пар, показывающее ступени и атомы в следующих позициях:

1 — в поверхности, 2 — в ступени, 3 — в изломе ступеньки, 4 — у ступени, 5 — на поверхности [4].

$$\frac{dN}{dt} \approx \nu n_k e^{-\Delta F/kT}, \quad (9.1.1)$$

где n_k — количество центров, с которых происходит испарение, на единице поверхности, ν — некоторая величина, имеющая размерность обратного времени, которая обычно отождествляется с частотой колебания атомов (молекул) на поверхности.

Выражение (9.1.1) проще всего интерпретируется в случае жидкостей [4]; в этом случае n_k равно количеству атомов на единице поверхности. Поверхность испаряющегося кристалла состоит из ряда ступенек (рис. 9.1). Для металлов предполагается, что испарение идет в

несколько этапов: атомы сначала отрываются из излома ступенек (положение 3) и переходят в положение 4, а затем перемещаются на поверхность (положение 5). Для ионных кристаллов кинетика испарения с диссоциацией мало изучена. Мы будем считать, что испарение является более медленным процессом, чем миграция ионов по поверхности кристалла с образованием ступенек, вакансий и других дефектов. В этом случае все дефекты должны находиться в термодинамическом равновесии друг с другом и под n_k следует понимать концентрацию ионов одного сорта на поверхности кристалла. Тогда скорость испарения атомов Ва

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{Ва}} \approx \bar{v}_{\text{Ва}} n_{\text{Ва}} e^{-\Delta F_{\text{Ва}}/kT} \quad (9.1.2)$$

и скорость испарения атомов кислорода

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{O}} \approx \bar{v}_{\text{O}} n_{\text{O}} e^{-\Delta F_{\text{O}}/kT}. \quad (9.1.3)$$

Изменение свободной энергии при испарении атома бария равно

$$\Delta F_{\text{Ва}} = E_{\text{Ва}^{++}} - I_1 - I_2 + 2\phi + 3kT \ln \frac{kT}{h\nu_{\text{Ва}}}, \quad (9.1.4)$$

где $E_{\text{Ва}^{++}}$ — энергия решетки на один ион бария. Последний член в (9.1.4) учитывает изменение свободной энергии колебаний кристалла.

Аналогичным образом при испарении атома кислорода

$$\Delta F_{\text{O}} = E_{\text{O}^{--}} + S_1 + S_2 - 2\phi + 3kT \ln \frac{kT}{h\nu_{\text{O}}}. \quad (9.1.5)$$

В стационарном состоянии полные скорости испарения бария и кислорода должны быть равны. При этом нужно учесть, что кислород может также испаряться в виде ионов O^- и молекул O_2 . Однако количество испаряющихся ионов O^- мало по сравнению с количеством испаряющихся атомов O , так как сродство атома кислорода к электрону $S_1 = 1,5$ эв [8], что меньше, чем работа выхода BaO и $(\text{BaSr})\text{O}$ при рабочих температурах оксида (у смешанного оксида $\phi \sim 1,7-1,8$ эв, а у BaO $\phi \sim 2,0$ эв).

Испарение молекулярного кислорода также, видимо, можно не учитывать, во всяком случае при тех оценках скорости испарения, которые получаются в дальнейшем.

При динамическом равновесии (9.1.2) должно равняться (9.1.3). Отсюда получаем *)

$$\varphi \approx \frac{1}{4} \left(E_{O--} - E_{Ba^{++}} + I_1 + I_2 + S_1 + S_2 + 4kT \ln \frac{\bar{v}_{Ba}}{v_0} + kT \ln \frac{n_{Ba}}{n_0} \right). \quad (9.1.6)$$

Считая концентрации ионов на поверхности равными и полагая $\bar{v}_O \approx \bar{v}_{Ba}$, получаем очень простую формулу

$$\bar{\varphi} \approx \frac{1}{4} (E_{X--} - E_{M^{++}} + I_1 + I_2 + S_1 + S_2). \quad (9.1.7)$$

Если ограничиться маделунговским потенциалом и силами перекрытия между ближайшими ионами, то

$$E_{X--} \approx E_{M^{++}} = \frac{1}{2} \frac{\alpha_M (2q)^2}{x_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (9.1.8)$$

и полная работа выхода поверхности кристалла с двухзарядными ионами при динамическом равновесии с вакуумом

$$\varphi_{\text{вак}} \approx \frac{1}{4} (I_1 + I_2 + S_1 + S_2). \quad (9.1.9)$$

В случае однозарядных ионов $\bar{\varphi}$ (щелочногалогидные соединения)

$$\varphi_{\text{вак}} = \frac{1}{2} (I_1 + S_1). \quad (9.1.10)$$

В табл. 9.1 проведено сопоставление результатов, полученных по формуле (9.1.9), с данными эксперимента, взятыми при температуре $\sim 1000^\circ \text{C}$, для которой можно ожидать установления динамического равновесия.

*) Аналогичное выражение использовалось в [9] для вычисления энthalпии образования вакансии в кислородной подрешетке BaO .

Таблица 9.1

Сравнение с экспериментальными данными работы выхода
ионных кристаллов, вычисленной по формуле (9.1.9)

	BaO	SrO	CaO	MgO	
$I_1, эв$	5,21	5,69	6,11	7,64	
$I_2, эв$	10,0	11,0	11,9	15,0	
$S_1, эв$	1,47[7]	1,47	1,47	1,47	
$S_1 + S_2, эв$	-7,8[10]	-7,8	-7,8	-7,8	
Фрагм., эв	1,85	2,22	2,55	3,71	
Факс., эв	1,9	2,30[38] ~2,50[12]	~2,5[13]	~3,5 [14]	
	BaS	NaCl	KCl	NiO	ZnO
$I_1, эв$	5,21	5,14	4,34	7,63	9,39
$I_2, эв$	10,0	—	—	18,15	18,0
$S_1, эв$	1,0 [11]	3,82	3,82	1,47	1,47
$S_1 + S_2, эв$	-3,47[11]	—	—	-7,8	-7,8
Фрагм., эв	2,93	4,48	4,08	4,5	4,9
Факс., эв	~2,6 [15]				4,7[16]*)

*) При $T = 300^\circ \text{K}$ для поверхности, полученной сколом в вакууме.

Из таблицы видно, что оценка по (9.1.9) оказалась в лучшем согласии с экспериментом, чем можно было ожидать. Несколько завышенной оказалась работа выхода в случае MgO, но это можно объяснить тем, что в MgO энергия отталкивания определяется в значительной степени перекрытием оболочек больших ионов O^{--} , поэтому для MgO в (9.1.7) $E_{X--} < E_{M^{++}}$. Отсюда можно понять, почему введение примесей в карбонаты (и, видимо, также в оксид) не приводило к изменению работы выхода [17]. Дело в том, что небольшая концентрация примеси не может заметно сказаться на скорости испарения компонент оксида. Поэтому, если бы даже удалось поднять уровень химического потенциала окисла в объеме, у поверхности должен был возникнуть компенсирующий изгиб зоны, чтобы скорости испарения металла и кислорода были равны.

Можно проверить расчеты, определив из (9.1.2) или (9.1.3) абсолютную скорость испарения атомов бария (кислорода). Полагая $\bar{v} \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ при $T = 1300^\circ \text{ К}$, получаем с помощью (9.1.3) $dN/dt \approx 10^9 \text{ атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Этот поток соответствует потоку атомов на стенку при давлении газа $p_{\text{Ва}} \sim 10^{-11} \text{ тор}$. Равновесное давление паров ВаО над твердой фазой при этой температуре равно [8] $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ тор}$, а давление диссоциированных газов при $p_{\text{Ва}} = p_{\text{О}}$ равно $\sim 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ тор}$. Хотя совпадение расчета с экспериментом получилось очень хорошим, результат требует дополнительных пояснений.

Во-первых, при расчете был сделан ряд допущений: само состояние «активированного комплекса» трудно точно определить, пока неизвестны все стадии процесса десорбции, не определенной остается и энтропия промежуточного состояния. Кроме того, не все константы известны с достаточной точностью. Между тем ошибка в свободной энергии испарения всего на $0,25 \text{ эв}$ приводит к изменению скорости испарения при $T = 1300^\circ \text{ К}$ на целый порядок. На работе выхода это может сказаться значительно слабее из-за коэффициента $1/4$ в формуле (9.1.7), а также потому, что в работу выхода входит разность энергии и разность энтропии при испарении Ва и О.

Во-вторых, поток на поверхность может быть при равновесии больше потока испаряющихся частиц, если коэффициент аккомодации мал или если поверхность покрыта слабо связанными адсорбированными атомами. Поверхность ионного кристалла не имеет атомов с ненасыщенными валентными связями. В случае ВаО расположение ионов на поверхности должно соответствовать в основном грани (100) со ступеньками, изломами ступенек, вакансиями и другими несовершенствами. Адсорбированный атом может удерживаться либо поляризационными силами, либо электростатическими с предварительной ионизацией атома. Но электростатический потенциал, создаваемый гранью (100) в следующем слое (т. е. для адсорбированных ионов), сравнительно невелик [18]

$$V_{\text{адс}} \approx 0,128 \frac{q}{x_0}, \quad (9.1.11)$$

что составляет $\sim 0,66$ э для ВаО. Изменение свободной энергии при адсорбции атома в виде отрицательного иона с зарядом Z равно

$$\Delta F_{-} = -ZqV_{\text{адс}} - \sum_{i=1}^Z S_i + Z\varphi \quad (9.1.12)$$

и в виде положительного иона

$$\Delta F_{+} = -ZqV_{\text{адс}} + \sum_{i=1}^Z I_i - Z\varphi. \quad (9.1.13)$$

При адсорбции кислорода в виде однозарядного отрицательного иона на ВаО

$$\Delta F_{-}^{(1)} \approx -0,66 - 1,5 + 1,85 \approx -0,31 \text{ эв.}$$

При адсорбции кислорода в виде двухзарядного отрицательного иона

$$\Delta F_{-}^{(2)} = -2 \cdot 0,66 + 7,8 + 2 \cdot 1,85 \approx 10,2 \text{ эв.}$$

При адсорбции бария в виде однозарядного положительного иона

$$\Delta F_{+}^{(1)} = -0,66 + 5,21 - 1,85 \approx 2,7 \text{ эв.}$$

При адсорбции бария в виде двухзарядного положительного иона

$$\Delta F_{+}^{(2)} = -2 \cdot 0,66 + 15,21 - 2 \cdot 1,85 \approx 10,2 \text{ эв.}$$

Таким образом, на «хорошей» поверхности кристалла может адсорбироваться O^{-} , но не O^{--} , Ba^{+} или Ba^{++} . Учет поляризации ионов и атомов не меняет этого вывода, так как энергия поляризации получается небольшой,

$$E_{\text{пол}} = -\frac{\alpha \mathcal{E}^2}{2} \quad (9.1.14)$$

где α — поляризуемость атома или иона.

Напряженность поля \mathcal{E} на расстоянии x_0 от поверхности (100) [18]

$$\mathcal{E} \approx 0,4 \frac{q}{x_0^2}. \quad (9.1.15)$$

При подстановке (9.1.15) в (9.1.14) получается энергия поляризации всего 0,1 эв.

Сделанные оценки показывают также, что на «хорошей» поверхности (100) не должны удерживаться барий и кислород в атомарном состоянии. Можно ожидать слабой адсорбции кислорода в виде ионов O^- , если при попадании атома на поверхность вблизи окажется свободный электрон. Однако время жизни адсорбированного иона кислорода $\tau \sim \frac{1}{\nu_0} e^{\Delta F/kT}$ получается по сделанным оценкам очень малым, порядка 10^{-11} сек *).

Из сказанного выше следует, что кислород и барий могут удерживаться только в отдельных подходящих точках поверхности, поэтому в целом коэффициент аккомодации должен быть небольшим. Такими центрами адсорбции могут быть вакансии, ступеньки, изломы ступенек. При этом можно ожидать, что коэффициент аккомодации у атомов кислорода должен быть больше, чем у атомов бария. Кислород может, видимо, удерживаться некоторое время на «хорошей» поверхности и, мигрируя по поверхности, перейти в активный центр адсорбции. Кроме того, расчет показывает, что на ступеньке должен хорошо адсорбироваться ион O^- , но электростатический потенциал оказывается недостаточным для образования иона Ba^+ . Далее, так как поляризационные силы малы и атомы, адсорбируясь, превращаются в ионы, кислород должен лучше адсорбироваться на активном оксиде, а барий, наоборот, должен лучше удерживаться поверхностью с большой работой выхода.

Кислород может поступать на поверхность в виде молекул или атомов. Молекулы O_2 должны иметь значительно меньший коэффициент аккомодации, так как для диссоциации молекулы O_2 требуется дополнительная

*) Это значит, что при потоке 10^{13} атом·см⁻²·сек⁻¹ ($p_O \sim 10^{-7}$ тор) на поверхности в адсорбированном состоянии будет находиться всего $10^{13} \cdot 10^{-11} = 10^2$ ион/см².

энергия ~ 5 эв. Поэтому следует ожидать, что атомарный кислород будет отравлять оксидный катод значительно сильнее, чем молекулярный. Сейчас нет прямых экспериментов, подтверждающих этот вывод. Однако известно, что молекулярный кислород (например, в остаточных газах) оказывает отравляющее действие при давлениях больших, чем 10^{-8} — 10^{-7} тор [19]. В то же время оксид очень чувствителен к значительно меньшему количеству кислорода, выделяющегося при электронной бомбардировке анода, по-видимому, в атомарном виде.

§ 2. Влияние окружающей атмосферы на эмиссию оксидного катода

Все газы можно разделить на окисляющие, которые приводят к отравлению катода, и восстанавливающие, которые увеличивают эмиссию катодов с пониженной активностью, но почти не влияют на покрытия с высокой

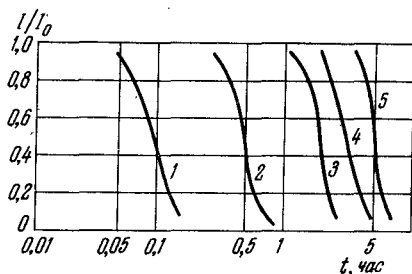


Рис. 9.2. Падение эмиссии оксидного катода при изотермическом отравлении кислородом при разных давлениях (p в 10^{-6} тор; яркостная температура 1100°K , t — время экспозиции) [20]:

1 — $p = 7$; 2 — 2,5; 3 — 1,0; 4 — 0,58;
5 — 0,45.

активностью. Влиянию окружающих газов на эмиссию оксидного катода посвящено очень много работ. Мы остановимся лишь на основных результатах. Для более полного ознакомления с имеющимися данными можно рекомендовать обзорную статью О. В. Сорокина [19] с библиографией, насчитывающей свыше 300 названий.

Кислород. Кислород оказывает сильное дезактивирующее действие на оксидные катоды. На рис. 9.2 показано [20], как уменьшается импульсная эмиссия ($\tau = 2,5$ мксек, $f = 60$ гц) тройного оксида на никелевом керне в зависимости от давления кислорода в лампе при яркостной температуре 1100°K . Начальные плотности тока были довольно высоки ($10-30$ а/см²). Отравление начинается с некоторой задержкой, зависящей от давления. Экспериментальные кривые хорошо описываются эмпирической формулой

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \exp(\alpha t - C)}, \quad (9.2.1)$$

где α и C — некоторые константы. На рис. 9.3 приведены [20] кривые спада тока, снятые при $p_{\text{O}_2} \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ тор и различных температурах катода. На нем хорошо видно, что с ростом температуры отравление начинается позже и протекает несколько медленнее. Было установлено, что время, за которое эмиссия уменьшается на 50%, меняется в зависимости от давления кислорода и температуры по закону

$$t_{1/2} = A p_{\text{O}_2}^{-3/2} e^{-Q/kT}. \quad (9.2.2)$$

Энергия Q получилась равной $27,5$ ккал/моль.

Пороговое значение давления кислорода, при котором начинается отравление, по некоторым данным [21] лежит ниже 10^{-9} мм рт. ст.

При кратковременном воздействии кислорода и сравнительно небольших давлениях эмиссия, как показано на рис. 9.4, может снова восстанавливаться до первоначального значения после откачки кислорода [22]. Однако

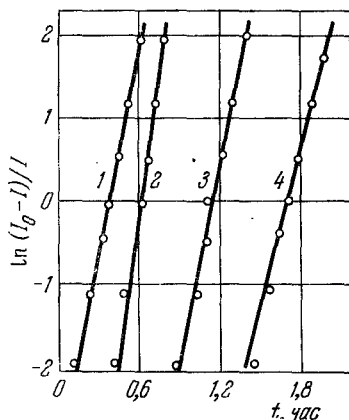


Рис. 9.3. Падение эмиссии оксидного катода при отравлении кислородом для различных яркостных температур [20]:

1 — 998°K ; 2 — 1048°K ; 3 — 1098°K ; 4 — 1135°K .

при высоких температурах, например при 1250°K , и довольно больших давлениях ($p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$) происходило необратимое отравление, после которого в течение длительного времени эмиссия не восстанавливалась. При восстановлении активности наблюдалась [23—25] эмиссия с катода отрицательных ионов кислорода O^- :

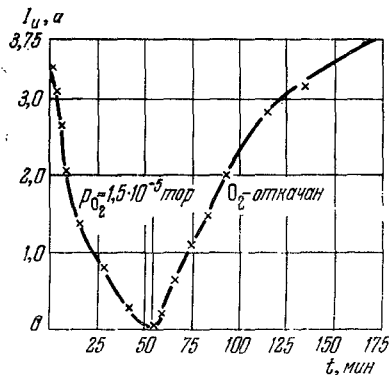


Рис. 9.4. Отравление и восстановление эмиссии при воздействии на катод кислорода [22] ($T_{\text{K}} = 1075^\circ \text{K}$, никелевый керн).

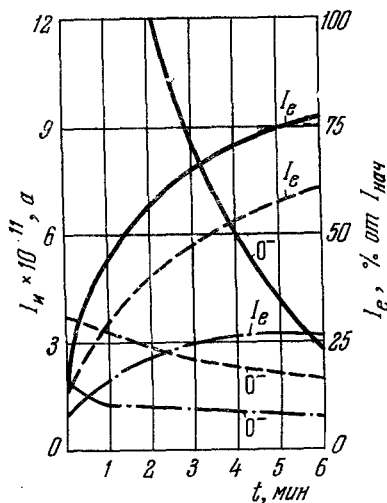


Рис. 9.5. Эмиссия отрицательных ионов O^- при восстановлении активности после отравления оксидного катода кислородом [23] при разных температурах:

— 1200°K ; — — — 1138°K ;
— · — · — 1060°K .

на рис. 9.5 показаны кривые восстановления эмиссии при разных температурах и соответствующие ионные токи *) $I_{\text{и}}$.

Из приведенных экспериментальных данных создается впечатление, что в активном катоде всегда содержится некоторое количество восстановителя. Это подтверждается и прямыми экспериментами по методу Берденниковой [25]. Пока восстановитель успевает диффундировать к поверхности, отравления почти не наблюдается. Когда

*) Распределение ионов по энергиям показало, что их источником является именно катод.

запас восстановителя у поверхности израсходуется, пополнение за счет диффузии с большей глубины становится недостаточным и отравление начинает идти быстро. При высоких температурах и больших давлениях O_2 за один цикл отравления может израсходоваться весь восстановитель (или его значительная часть). В этом случае после прекращения действия кислорода восстановление эмиссии становится сильно затрудненным. Возможно, что в восстановлении эмиссии играют роль также восстановители, содержащиеся в аноде [25] и других частях лампы.

Одновременно с уменьшением эмиссии при отравлении уменьшается электропроводность оксидного покрытия [26] при высоких и низких температурах. Юнг [27] наблюдал интересные явления, когда кислород поступал при низкой температуре оксида. Электропроводность покрытия уменьшалась, но не очень сильно; даже при большом давлении (10^{-2} мм) электропроводность при комнатной температуре равнялась $\frac{1}{3}$ первоначального значения. Затем кислород откачивался, и температура увеличивалась. При $T = 850^\circ \text{K}$ наблюдалось резкое уменьшение электропроводности. В дальнейшем электропроводность образца зависела от того, в какую сторону изменялась температура. Если температура продолжала повышаться, то оксид начинал активироваться; если температура уменьшалась, электропроводность быстро уменьшалась до очень низких значений. Эти эксперименты показывают, что при низкой температуре кислород адсорбируется на поверхности зерен и начинает диффундировать вглубь только при повышении температуры. Казалось бы, что эксперименты [26] противоречат представлению, что при низкой температуре преобладает поверхностная проводимость по зернам [67], — в этом случае при адсорбции кислорода можно было ожидать значительно больших изменений электропроводности, чем наблюдавшиеся. Однако возможно, что для реакции молекулярного кислорода с поверхностью требуется некоторая энергия активации.

Сера. Пары серы являются еще более сильным отравителем оксидного катода, чем кислород. Общая картина отравления парами серы такая же, как при воздействии кислорода. Отравление обратимо при нормальных

рабочих температурах оксидного катода. В процессе восстановления выделяются отрицательные ионы S^- [24]. Обнаружено, что источником серы в лампе могут быть детали из слюды [28].

Углекислый газ и окись углерода. Углекислый газ (CO_2) при больших давлениях ($p > 10^{-6}$ тор) является более слабым отравителем, чем кислород [20, 22]. Сильнее действует CO_2 на катоды с кернами из Pt, чем на катоды с кернами из активного Ni. На активный и отравленный

катод CO действует по-разному: в первом случае эмиссия уменьшается, во втором увеличивается [20, 22].

Водород и метан. Водород оказывает слабое активирующее действие, а метан — более сильное, как видно из рис. 9.6 [22]. При больших давлениях ($p > 5 \cdot 10^{-5}$ тор) метан начинает отравлять катод, вследствие выделения на

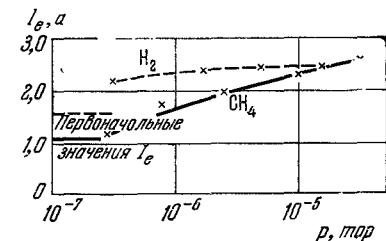


Рис. 9.6. Возрастание эмиссии в зависимости от давления водорода и метана ($T_K = 1075^\circ K$, никелевый керн) [22].

поверхности оксида пленки углерода. Катоды, обработанные предварительно метаном, оказываются более стойкими при последующем отравлении кислородом.

Оксидные катоды могут продолжительное время работать в атмосфере H_2 в водородных тиратронах.

Инертные газы (He, Ne и др.), а также азот не влияют на эмиссию оксидного катода. Впрочем, ионы этих газов при больших энергиях могут вызвать дополнительное распыление покрытия. Гелий может диффундировать в лампу через стекло из окружающей атмосферы, поэтому содержание He в приборе со сроком службы возрастает.

Пары щелочных металлов. Оксидный катод применяется в газоразрядных приборах с парами щелочных металлов [19] K, Na, Cs, которые, следовательно, не отравляют оксидное покрытие. Увеличение эмиссии в парах Cs до нормального активного уровня наблюдалось в [68], где исследовались электропроводность и термо-э. д. с. пористого оксидного покрытия.

§ 3. Влияние остаточных газов в лампе на эмиссию

В процессе активировки и работы лампы происходит непрерывное выделение газа катодом, анодом и другими

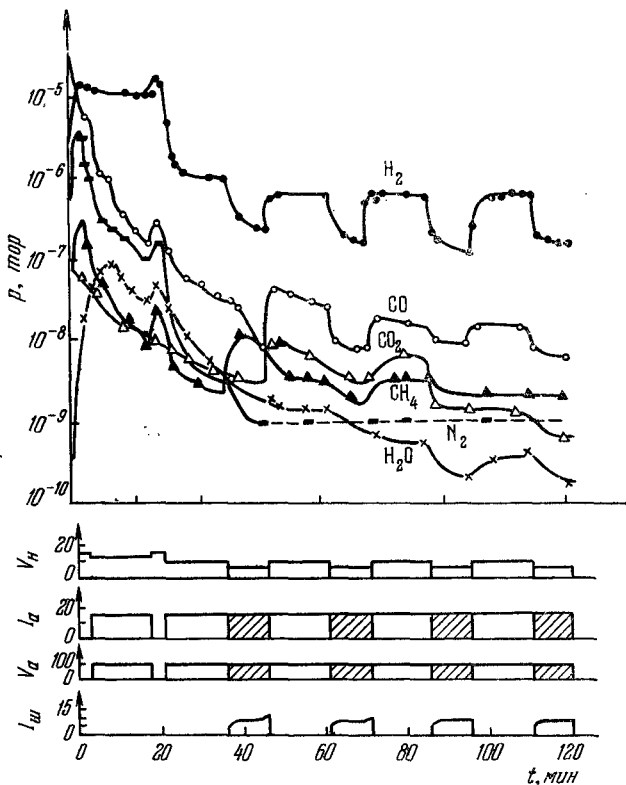


Рис. 9.7. Изменение парциальных давлений остаточных газов в лампе с пористым циркониевым геттером при старении. Внизу показано изменение напряжения накала, анодного тока и напряжения, а также шумового тока, измерившегося при пониженном напряжении накала V_H [30].

детальными лампы. Особенно много остаточных газов выделяется в первые часы работы лампы, а также при снятии токов эмиссии [29а]. Чтобы поддерживать необходимый

низкий уровень давления остаточных газов, применяются газопоглотители (геттеры), например распыляющийся Ва, а также пористые геттеры (титан, гидрид циркония и др.). Однако важно не столько суммарное давление остаточных газов, как их состав. Так, в [29] показано, что эмиссия (измерялся дробовой шум лампы при некотором

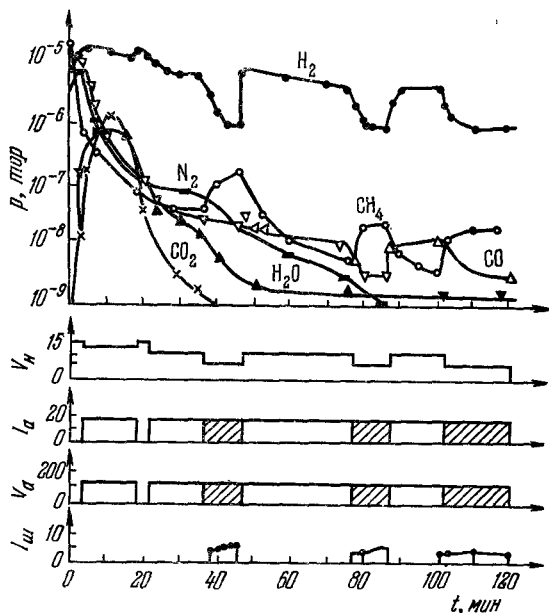


Рис. 9.8. Изменение парциальных давлений остаточных газов в лампе с бариевым геттером при старении. Внизу показано изменение напряжения накала, анодного тока, анодного напряжения и шумового тока, который измерялся при пониженном напряжении накала [30].

фиксированном анодном токе) лучше в случае бариевого распыляющегося геттера, хотя общее давление было ниже для пористого геттера.

При помощи омегатронов определялось парциальное давление остаточных газов в лампах: H_2 , CO , CO_2 , N_2 ,

H_2O , CH_4 и других углеводородов. Кислород в свободном виде обычно не обнаруживался.

На рис. 9.7 вверху показано [30] изменение давления остаточных газов в серийной приемной лампе (двойной триод № 17 Е/РСС) с пористым Zr-геттером в первые часы работы при анодном токе 15 ма и анодном напряжении 100 в. Внизу показано изменение шумового тока, который измерялся при более низком напряжении накала. Скачки связаны с уменьшением напряжения накала при измерении шумового тока $I_{ш}$. На рис. 9.8 показано изменение давления остаточных газов в лампе с бариевым расширяющимся газопоглотителем.

Сравнивая результаты, представленные на рис. 9.7 и 9.8, Гарбе [30] делает вывод, что бариевый геттер более благоприятно влияет на оксид потому, что он действует селективно и оставляет довольно большое остаточное давление водорода, который активирует оксидное покрытие. Для проверки этого вывода Гарбе [30] откачивал лампу насосом с большой скоростью. На рис. 9.9 показано изменение давления в этом случае. Хотя через 90 мин давление нежелательных остаточных газов (CO , CO_2 , H_2O) достигло очень низкого уровня, эквивалентный шумовой ток остался большим, что свидетельствует о низком уровне эмиссии. Впуск водорода в систему (при давлении всего 10^{-6} мм рт. ст.) привел к быстрой активации оксида. На основании многочисленных экспериментов в [30] делается вывод, что эволюция остаточного водорода наряду с

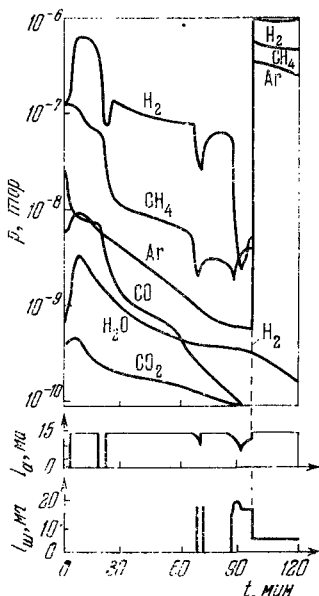


Рис. 9.9. Давление и эмиссия, получающиеся при скорости откачки ~ 10 л/сек (Ва — разрядный пенning-насос). Катод показывает хорошую активацию после увеличения давления водорода до 10^{-6} тор [30].

вывод, что эволюция остаточного водорода наряду с

возможными электролитическими процессами при прохождении тока через оксид играет важную роль в процессе активации лампы при тренировке катода и в первые часы работы. Однако в дальнейшем при достижении стационарного активного состояния введение водорода перестает заметно влиять на эмиссию.

Изменение состава остаточных газов при больших сроках службы [31] для лампы с газопоглотителем и без

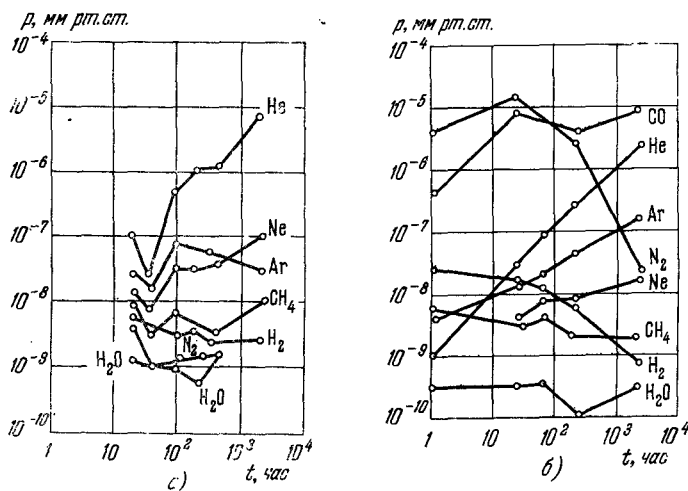


Рис. 9.10. Изменение состава остаточных газов в процессе работы лампы: а) с газопоглотителем, б) без газопоглотителя [31].

газопоглотителя показано на рис. 9.10. Концентрация кислорода и CO_2 не определялась [31] вследствие высокой сорбционной способности к этим газам накаливаемой вольфрамовой нити омегатрона. Однако какое-то косвенное суждение об этих газах можно сделать по эволюции CO .

Большой интерес представляют наблюдения за изменением состава газов и эмиссионной способности оксида в нагретых лампах без отбора тока [32]. В ряде случаев в этом режиме происходит ухудшение вакуума. Большей частью выделяется водород, который при прохождении тока ионизируется и поглощается деталями лампы. Однако

если лампа обезгаживалась долго и со всеми предосторожностями, выделение водорода можно свести к минимуму. Фрост [32] обнаружил, что эмиссия ламп с очень хорошим вакуумом довольно сильно падает с течением времени при нагреве без отбора тока, тогда как у ламп с плохим вакуумом эмиссия не только не уменьшается, но даже несколько увеличивается. Фрост считает, что его результаты согласуются с предположением Пламли, что водород является донорным центром в оксиде. Химическое восстановление оксида он считает менее вероятным, так как известно, что оксидный катод может длительное время без разрушения работать в водородных газотронах при значительном давлении водорода.

При высоких температурах оксид все время испаряется в виде молекул оксидов и в виде чистого кислорода и металла. Кислород поглощается геттером, однако важную роль в поглощении кислорода могут играть анод и другие детали лампы, особенно нагретые. Сильное влияние других деталей можно ожидать в случае катодов с пассивными сердцами, не содержащими добавок, способных поглощать кислород.

Лоусон [33] наблюдал в долговечных лампах с пассивными платиновыми сердцами явление активации оксида добавками в анод. Это явление он назвал «активным анодом». Оно становится заметным, когда анод нагревается до температур более $\sim 270^\circ \text{C}$. Особенно сильное увеличение эмиссии наблюдается при одновременном введении в никелевый анод магния и углерода. На рис. 9.11 показано, как меняется ток эмиссии в недокале ($T_{\text{к}} \approx 700^\circ \text{K}$) в зависимости от содержания углерода в аноде через 4, 5 и 8 тыс. часов работы лампы. Чем дольше работает лампа, тем сильнее влияние углерода.

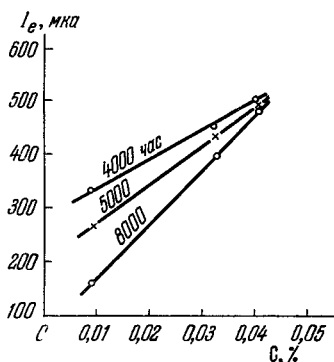


Рис. 9.11. Эмиссия катода с Pt керном при различных сроках службы в зависимости от содержания углерода в никелевом аноде [33] ($T_{\text{анода}} 300^\circ \text{C}$).

Автор [33] предполагает, что активные присадки в аноде, диффундируя к поверхности, связывают избыточный кислород в лампе. Возможно также, что образующийся при этом СО оказывает активирующее действие на оксидное покрытие с малой эмиссией.

§ 4. Активирование оксидного покрытия

После разложения карбонатов и откачки выделявшихся газов оксид имеет довольно низкую эмиссию. Нормальная эмиссия достигается после процесса тренировки

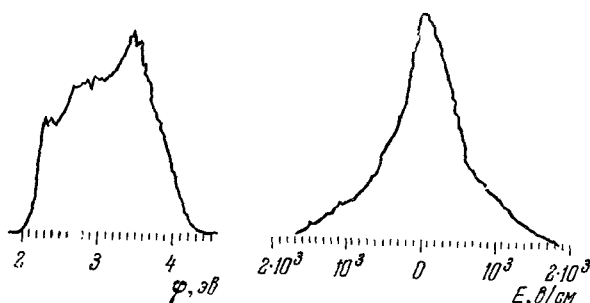


Рис. 9.12. Функция распределения работы выхода и напряженности поля пятен для неактивированного оксидного катода [36].

и активирования катода [34, 35]. При этом температуру оксида повышают на несколько минут (подается повышенное напряжение на подогреватель) и с катода снимается большой ток эмиссии. Часто затем катод еще некоторое время активируют током при температуре, близкой к рабочей. Этим достигаются увеличение эмиссии и стабилизация контактных разностей потенциалов между электродами в лампе. Перегрев усиливает газоотделение, и после установления нормальной температуры катода давление остаточных газов уменьшается. Работа выхода оксидного покрытия не только уменьшается, но и становится более однородной по поверхности. Распределение работы выхода по поверхности неактивированного оксидного катода показано [36] на рис. 9.12. Оно получено сканированием

холодной поверхности катода очень тонким электронным лучом, сфокусированным магнитным полем как в видиконе. Для устранения электрического поля пятен к исследуемой поверхности с помощью системы сеток прикладывается сильное электрическое поле, тормозящее подлетающие электроны. В целом на исследуемую поверхность подается некоторое задерживающее напряжение. В этих условиях ток на катод будет определяться локальной работой выхода в той точке, где стоит луч, и, передвигая луч по поверхности, можно сразу построить кривую распределения работы выхода. В процессе активирования, как показывают эксперименты с электронным микроскопом [37], поверхность становится более однородной по эмиссии.

Физические процессы, сопровождающие активирование оксидного покрытия, полностью не изучены. Но характер явления более или менее ясен. Нагрев способствует освобождению кристаллов от избыточного кислорода и CO_2 , растворившихся в зернах при разложении карбонатов. Окисляющие остаточные газы быстро поглощаются геттером. С ростом температуры более интенсивно идут реакции восстановления оксида активными примесями в керне, остаточными газами (H_2 , CH_4 и другие углеводороды), а также углеродом, получающимся при разложении органических соединений, которые для связки добавляются к карбонатам.

При активировании током в оксидном покрытии происходят электролитические процессы. Выше (§ 1) уже приводились соображения в пользу того, что избыточный кислород находится на поверхности в виде ионов O^- . Ионы O^- на поверхности зерен увеличивают работу выхода оксида. Кроме того, непрерывное удаление их с поверхности необходимо для создания в объеме стехиометрического избытка металла. При снятии тока эмиссии под действием электрического поля в покрытии ионы кислорода двигаются к наружной поверхности оксида, откуда испаряются в виде атомов и молекул кислорода, а также ионов O^- .

На рис. 9.13 показано изменение в процессе активирования ионного тока и электронной эмиссии катода при постоянном анодном напряжении 250 в по [38]. Исполь-

зовался масс-спектрометр с отверстием в аноде, через которое выводились отрицательные ионы кислорода O^- .

Движение отрицательных ионов в оксидном покрытии под действием электрического поля изучалось в ряде работ Метсона [39]. Большинство своих экспериментов он провел на слое оксида между двумя никелевыми или платиновыми кернами. В оксид вводился потенциометрический зонд в виде тонкой проволоочки, который делил слой на две равные части и позволял измерять сопротивление каждой части R_1 и R_2 отдельно. В новых лампах

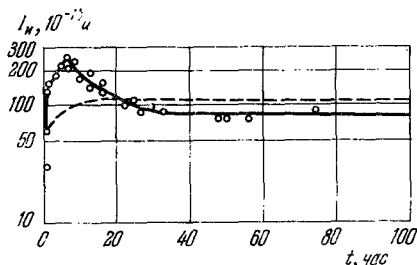


Рис. 9.13. Изменение со временем тока ионов кислорода (сплошная линия) и электронного тока (штриховая линия) [38].

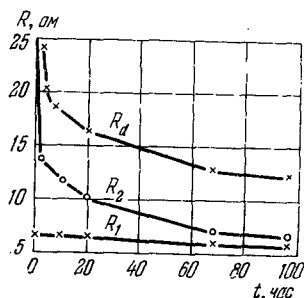


Рис. 9.14. Изменение сопротивления оксидного покрытия с зондом при пропускании тока [39].

полное сопротивление слоя R_d получается довольно большим, затем оно медленно уменьшается при пропускании тока 50 ма при $T = 1020^\circ \text{ К}$. Измерение потенциала зонда показывает, что при пропускании тока основное сопротивление сначала приходится на прианодную часть слоя — R_2 , затем сопротивления R_1 и R_2 становятся равными (рис. 9.14). При изменении направления тока менялось и распределение потенциалов, так что большим всегда оставалось сопротивление у анода. Полученная картина на первый взгляд напоминает приэлектродные поляризационные явления, сопровождающие электролиз. Однако при электролизе сопротивление растет во времени, а здесь уменьшается почти до нуля. Чтобы исключить влияние заборных прослоек, ставились контрольные эксперименты с кернами из чистого Ni или Pt. Качественно картина

явлений мало менялась, но в случае более активных кернов асимметрия исчезала быстрее.

При высокой температуре преобладает электронный ток по порам оксида, поэтому в той части, где сопротивление меньше, должна быть меньше и работа выхода зерен. Для измерения эмиссии Метсон [39] изменил конструкцию прибора: оксид наносился частично и на боковую поверхность одного из кернов, откуда термоэлектроны снимались

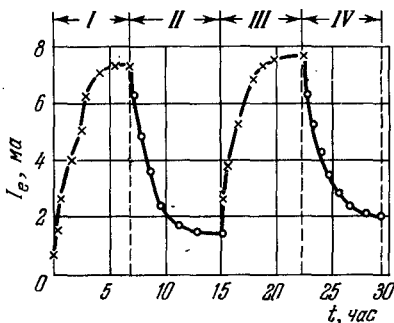


Рис. 9.15. Изменение эмиссии катода на одном из кернов при изменении направления тока:

I и *III* — керн с оксидом является катодом, *II* и *IV* — анодом [39].

на специальный коллекторный электрод. На рис. 9.15 показано изменение эмиссии при переключении направления тока между кернами (в моменты измерения эмиссии температура уменьшилась до 700°K). Хорошо видно, что при пропускании тока эмиссия оксида на катодном керне увеличивается, а на анодном уменьшается.

На рис. 9.16, *a* и *б* показано изменение прикатодного R_1 и прианодного R_2 сопротивлений при отравлении оксида кислородом и при восстановлении эмиссии после отравления (все время поддерживается постоянный ток 50 ма).

Эти и другие эксперименты в [39] хорошо согласуются с предположением, что в процессе активации током основную роль играют отрицательные ионы кислорода, которые легче мигрируют по поверхности зерен, чем отры-

ваются от оксида. Определяя температурную зависимость времени установления и исчезновения асимметрии сопротивлений для кернов из чистой платины, можно было вычислить энергию активации дрейфа и диффузии ионов кислорода. Значения энергии миграции, определенные этими двумя методами, оказались очень близкими и

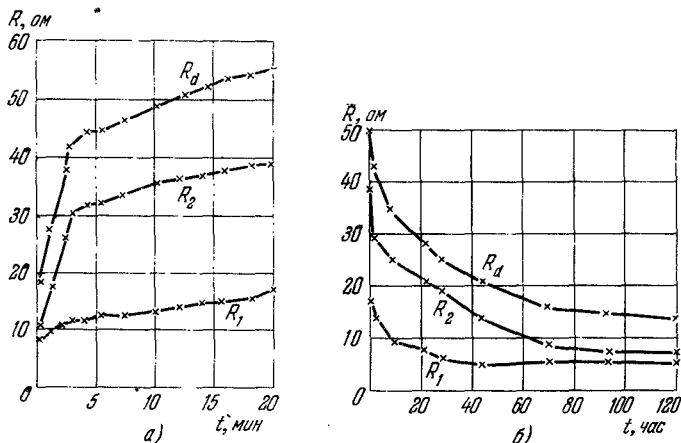


Рис. 9.16. Изменение сопротивления оксидного покрытия: а) при отравлении кислородом, б) после откачки кислорода при пропускании тока 50 ма [39].

равными в среднем ~ 14 ккал/моль (0,61 эв). Одновременно была измерена и энергия десорбции (испарения в вакуум) по температурной зависимости времени восстановления эмиссии (без отбора тока) после отравления оксида кислородом. Она оказалась значительно больше: ~ 55 ккал/моль (2,40 эв).

§ 5. Действие паров бария

Значительное количество работ [12, 21, 40, 41] посвящено сравнению эмиссии ОК в обычных условиях и при воздействии паров бария и выяснению роли избыточного бария, образующегося при восстановлении оксида активирующими добавками в керн. Большинство исследователей разделяло точку зрения, что избыточный барий

создает в решетке вакансии ионов кислорода, которые являются основными донорными центрами, определяющими положение уровня Ферми и, следовательно, работу выхода оксида. Они ожидали существенного роста эмиссии при увеличении давления паров бария и нарушении динамического равновесия между оксидом и вакуумом (см. § 1). Имеется ряд работ, например [42], в которых специально рассчитывалось термодинамически равновесное давление паров бария при разных реакциях восстановления твердого ВаО. Его, видимо, правильно сравнивать с равновесным давлением бария над кристаллами ВаО в отсутствие восстанавливающих химических реакций.

Пользуясь термодинамическими таблицами гл. II, можно вычислить равновесное давление паров бария над ВаО при разных температурах и разном давлении кислорода. Задаваясь разумными значениями коэффициента accommodation Ва, О и О₂ на поверхности ВаО, можно определить скорость испарения бария с ВаО и эквивалентное давление паров бария. Оно получается очень низким — порядка 10^{-16} – 10^{-14} тор при рабочей температуре катода (1000–1100° К) и только $\sim 10^{-10}$ – 10^{-11} тор при температуре активирования оксида ($\sim 1300^\circ$ К).

Данные [43] показывают, что концентрация центров окраски пропорциональна $p_{\text{Ва}}^{1/3}$. Отсюда, казалось бы, следует, что уменьшение работы выхода $\Delta\phi = \frac{1}{3} kT \ln \frac{p_{\text{Ва}}}{p_{\text{T}}}$ *),

а ток эмиссии $j_e \sim p_{\text{Ва}}^{1/3}$. Однако обратимся к экспериментальным данным. В [44] измерялась импульсная эмиссия барий-стронциевого оксида ($T = 1073^\circ$ К) на пассивном керне при разных равновесных давлениях паров бария. Давление изменялось нагревом стеклянной колбы (на поверхность которой был напылен металлический барий) от комнатной температуры до 360° С ($p_{\text{Ва}} \sim 10^{-6}$ мм). Зависимость эмиссии от давления получилась очень слабой, для разных экспериментов она показана на рис. 9.17. Если аппроксимировать зависимость эмиссии от концентрации атомов Ва в газообразной фазе степенной

*) p_{T} — давление, соответствующее испарению Ва с ВаО при динамическом равновесии с вакуумом.

функцией, то показатель степени S получится равным в среднем $1/8$ (рис. 9.17). Сами авторы [44] объясняют полученную очень слабую зависимость тока от давления газототделением при нагреве стеклянных стенок прибора, но оно при эксперименте не контролировалось.

В [21] барий и другие щелочноземельные металлы наносились на оксид при помощи масс-спектрометра в виде

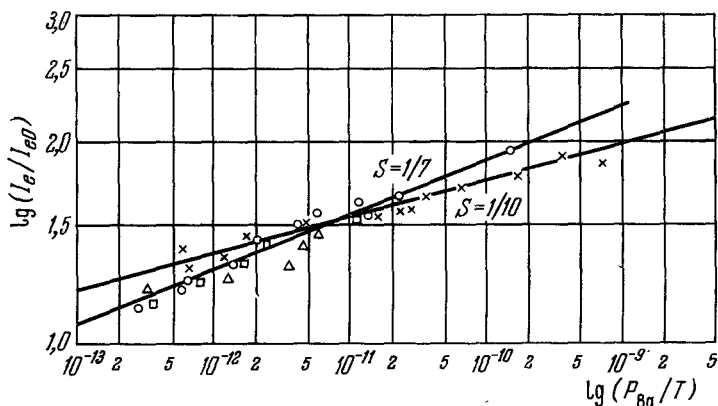


Рис. 9.17. Относительное увеличение эмиссии (BaSr)O в зависимости от давления паров Ва.

однозарядных положительных ионов. На рис. 9.18 показано изменение эмиссии при включении источника Ba^+ ($\tau = 30$ мин), изменении интенсивности пучка ($\tau = 69$ мин) и прекращении напыления ($\tau = 89$ мин) при температуре катода $872^\circ K$. На участке 1 кривой скорость напыления соответствовала $0,6 \cdot 10^{-4}$ монослоя в 1 сек ($p \sim 0,8 \cdot 10^{-9}$ тор), на участке 2 напылялось $0,9 \cdot 10^{-4}$ монослоя в 1 сек ($p \sim 1,2 \cdot 10^{-9}$ тор). Видно, что в начальный момент времени после включения источника Ba^+ или увеличения его интенсивности эмиссия возрастает, а затем стремится к насыщению. После выключения источника Ba^+ эмиссия сначала быстро падает, а потом медленно возвращается к первоначальному значению. Следует отметить, что даже при максимальной активности оксида во время напыления работа выхода оксида была

ниже, чем у серийных ламп, — на рис. 9.18 наименьшее значение работы выхода равно $1,9 \text{ эв}$. Можно ожидать, что на активных катодах эффект увеличения эмиссии будет

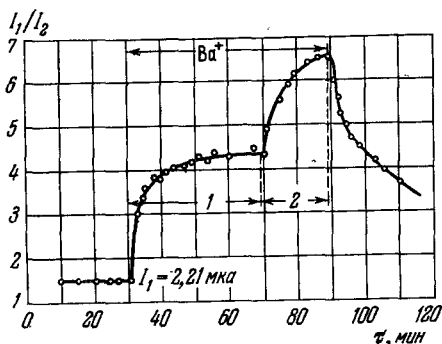


Рис. 9.18. Изменения эмиссии \bar{I} в зависимости от продолжительности осаждения ионов Ba^+ .

Температура катода равна 872°K [21]. $S_k = 0,05 \text{ см}^2$, величина ионного тока в интервале 1 — $1,0-1,5 \cdot 10^{-5} \text{ а}$, в интервале 2 — $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ а}$.

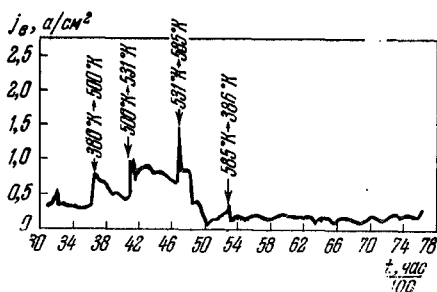


Рис. 9.19. Изменения тока насыщения \bar{j}_s во времени (одиночные импульсы). Стрелками показаны моменты переключения температуры источника бария [41].

меньше. Аналогичные результаты получаются и при напылении на оксид ионов Sr^+ , Ca^+ , Mg^+ .

В работе [41] испарение бария производилось с анода имевшего значительно большую площадь, чем катод, так

что давление паров бария можно было считать однозначно связанным с температурой анода. Давление паров бария изменялось в диапазоне 10^{-13} — 10^{-6} тор. Эмиссия измерялась при рабочей температуре оксида (1020°K) по началу отклонения от «закона $3/2$ » в режиме одиночных импульсов. Авторы [41] обнаружили заметное влияние изменения температуры анода на эмиссию катода. В ряде случаев (рис. 9.19) эмиссия имела максимум при давлениях бария $\sim 10^{-9}$ тор, что соответствовало температуре анода $\sim 500^\circ\text{K}$.

В работе [45] изучалось влияние давления паров бария на электропроводность и термо-э. д. с. оксидного покрытия в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Для этого тонкий слой оксида (толщиной ~ 150 мкм) зажимался между торцами двух никелевых кернов диаметром 8 мм (рис. 9.20). Барий подавался в оксид через отверстие в керне из никелевой трубки (с запаянным концом), в которую закладывалась железная ампула с барием. При нагревании никелевой трубки герметичность ампулы

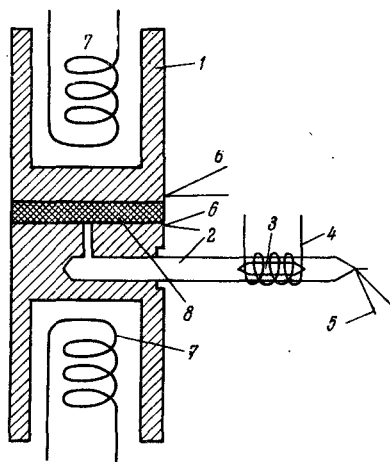


Рис. 9.20. Конструкция катодного узла экспериментального прибора:

1 — керны, 2 — никелевая трубка, 3 — железная ампула с барием, 4 — подогреватель источника бария, 5 — термопара источника бария, 6 — термопары кернов, 7 — подогреватели кернов, 8 — слой оксида.

нарушается и Ва выходит в трубку. Давление бария задается температурой холодного конца трубки. Давление в приборе остаточных газов, способных отравлять оксид, было значительно меньше порога, при котором становится заметным отравление (см. § 2).

Процесс выхода бария через оксид можно рассматривать как диффузию. Измеряемая средняя электропроводность и термо-э. д. с. слоя должны быть близки к величинам, соответствующим среднему давлению по слою,

которое в условиях эксперимента равнялось 20% давления Ва в трубке p_{\max} .

Исследовались температурные зависимости электропроводности и термо-э. д. с. для оксидного покрытия на активном керне (рис. 9.21) и на керне из электролитического чистого никеля (рис. 9.22). На рис. 9.21 и 9.22 хорошо

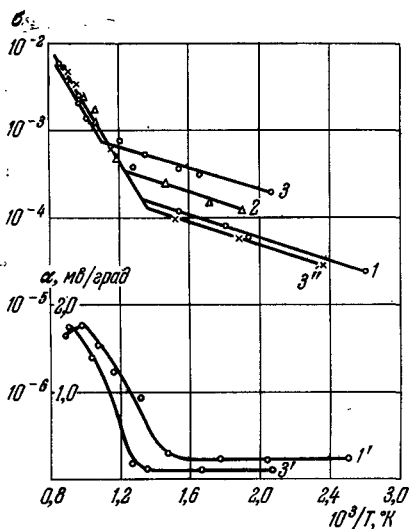


Рис. 9.21. Электропроводность и термо-э. д. с. оксида между активными кернами $>25\%$ Са + $0,10\%$ С) в парах бария [45]:

1 и 1' — σ и α после продолжительной активировки постоянным током; 2 — σ в парах бария, $p_{\max} = 5 \cdot 10^{-6}$ тор; 3 и 3' — σ и α в парах бария, $p_{\max} = 1 \cdot 10^{-6}$ тор; 3'' — обратный ход σ после прогрева оксида до температуры 1100° К.

видны две области температур: высокие температуры, где электропроводность определяется свободными электронами в порах, и низкие, при которых преобладает электропроводность по зернам оксида. Описание циклов активации и прогрева дается в подписях к рисункам.

Видно, что пары бария не влияют на электропроводность при высоких температурах и, следовательно, на работу

выхода в случае оксида с нормальной высокой активностью (рис. 9.21). Пары бария благоприятно сказываются в случае неполностью активированных образцов, доводя их до высокой степени активности, впрочем, достижимой и при других методах активирования. После активирования

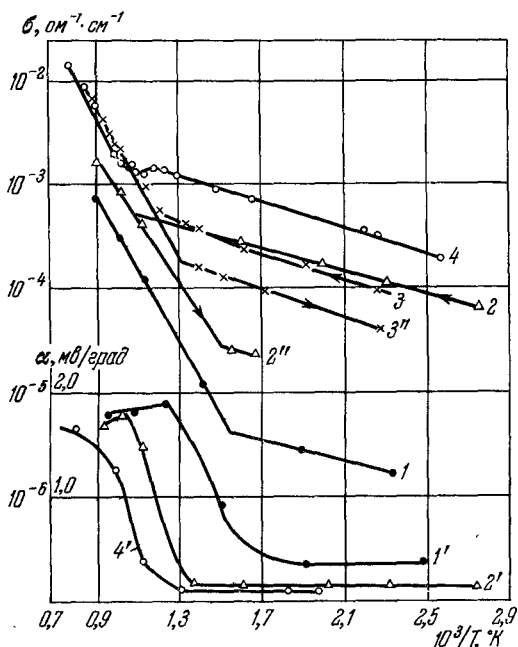


Рис. 9.22. Электропроводность и термо-э.д.с. слоя оксида между кернами из электролитического никеля [45]:

1 и 1' — σ и α до активировки; 2 и 2' — σ и α после продолжительной экспозиции в парах бария при $p_{\max} = 7 \cdot 10^{-7}$ тор; 2'' — обратный ход σ после прогрева до 1100°K ; 3 — σ в парах бария при $p_{\max} = 1 \cdot 10^{-5}$ тор; 3'' — σ после прогрева до 1100°K ; 4 и 4' — σ и α после длительной экспозиции в парах бария при $p_{\max} = 2 \cdot 10^{-5}$ тор.

пассивных образцов оксида в парах при дальнейшем повышении давления бария увеличения высокотемпературной электропроводности не наблюдается.

Пары бария существенно увеличивают низкотемпературную электропроводность оксида, однако при нагреве до высокой температуры это увеличение исчезает. После высокотемпературного прогрева (даже в парах бария) при быстром охлаждении получаются меньшие значения низкотемпературной электропроводности. Увеличение низкотемпературной электропроводности сопровождается уменьшением термо-э. д. с., однако термо-э. д. с. остается довольно большой, что исключает образование каких-либо металлических пленок. Таким образом, увеличение низкотемпературной σ следует связывать с увеличением

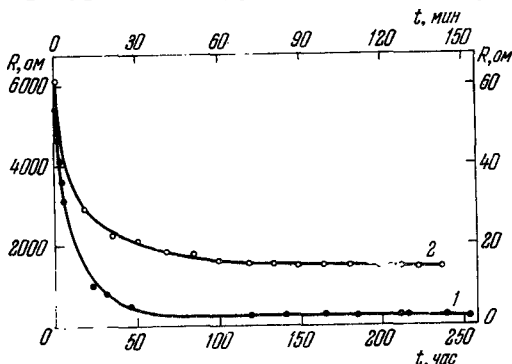


Рис. 9.23. Зависимость сопротивления оксида от времени при постоянном давлении бария [45].

1 — левая шкала R , нижняя шкала t , образец № 6, $T = 633^\circ \text{K}$, $p_{\text{max}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ тор}$; 2 — правая шкала R , верхняя шкала t , образец № 2, $T = 750^\circ \text{K}$,

$p_{\text{max}} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ тор}$.

концентрации носителей и донорных центров в полупроводнике. Отжиг при высоких температурах показывает, что растворимость избыточного бария в оксиде уменьшается с ростом температуры, что характерно и для F -центров в щелочногалогидных соединениях [46].

При низких температурах достижение установившегося значения σ при увеличении давления паров Ва занимает довольно много времени, но с ростом температуры это время уменьшается (рис. 9.23). Поскольку наблюдаемые изменения требуют некоторой активации, они скорее обусловлены реакцией Ва с зернами, чем просто

напылением пленки. На рис. 9.24 (кривая 1) показана зависимость низкотемпературной электропроводности от давления паров бария. Температура выбирается довольно высокой ($T = 840^\circ \text{K}$) для более быстрого установления равновесного значения σ . Получается, что $\sigma \sim p^{1/2}$, как должно быть, если каждый избыточный атом бария является в решетке дважды ионизованным донорным центром.

При высоких температурах у хорошо проактивированных образцов электропроводность практически не

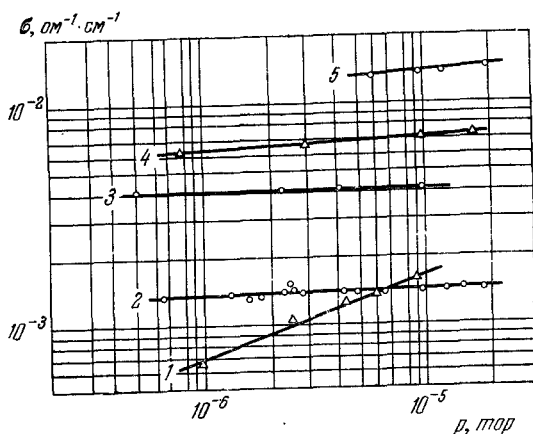


Рис. 9.24. Зависимость электропроводности от давления паров бария [45].

Образец № 6: 1 — $T = 840^\circ \text{K}$; 2 — $T = 980^\circ \text{K}$; 4 — $T = 1125^\circ \text{K}$; 5 — $T = 1273^\circ \text{K}$; образец № 4: 3 — $T = 1110^\circ \text{K}$.

зависит от давления паров Ва (рис. 9.24, кривые 2, 3, 4, 5). Специальные эксперименты подтвердили, что длина свободного пробега электронов в порах также остается постоянной. Отсюда следует очень важный вывод, что работа выхода хорошо проактивированного оксидного катода при рабочих температурах не зависит от давления паров бария.

Данные [45] в какой-то степени объясняют, почему у оксидных катодов в одних случаях наблюдалась корреляция между количеством избыточного Ва (или Sr) и

эмиссией [44, 47, 48], а в других — нет [25, 49]. Все, видимо, зависит от состава остаточных газов, чистоты анода и т. п. Если ОК плохо проактивирован или подвергается отравляющим воздействиям (может быть, слабым, но продолжительным), то должна наблюдаться связь между концентрацией свободного металла и эмиссией. Если ОК имеет хорошую активность, дальнейшее увеличение давления бария бесполезно. Видимо, свободный барий связывает адсорбированный или растворенный кислород.

Хотя последние работы [41, 45] разъяснили роль избыточного бария в ОК, остается еще ряд невыясненных вопросов. Так, например, в парах бария термо-э. д. с. оксида получается всего 150—200 *мкв/град*. Такие значения термо-э. д. с. характерны для полупроводников, у которых уровень Ферми лежит у самого дна зоны проводимости, что соответствует очень большой концентрации электронов в кристалле, порядка 10^{19} см^{-3} . Возможно, это указывает на значительную концентрацию дефектов у поверхности или образование примесной зоны. Также не ясно, происходит ли заметное увеличение при высоких температурах концентрации донорных центров в зернах с ростом давления паров бария. Имеющиеся экспериментальные данные, относящиеся к высоким температурам, можно объяснять и стабилизирующим влиянием поверхностных состояний на работу выхода и отжигом (уменьшением концентрации) донорных центров, связанных с избыточным барием в кристалле.

§ 6. Разложение окислов при электрошочной бомбардировке и анодном отравлении

При разложении карбонатов и активировании оксида, а также в процессе работы лампы ВаО и частично SrО испаряются с катода и конденсируются на аноде. Какое-то количество Ва и Sr попадает на анод вследствие восстановления окислов активными примесями в керне. На рис. 9.25 показано [49], как со сроком службы ($T_K = 1020^\circ \text{ К}$, $j = 10 \text{ ма/см}^2$, $V_a = 135 \text{ в}$) меняется полное количество Ва и Sr на аноде, определенное методами спектрохимического анализа. Кривая 1 относится к керну, содер-

жащему 0,09% Mg; 0,02% Si; 0,03% C; кривая 2 — к более активному керну (0,12% Mg; 0,08% Si; 0,03% C), кривая 3 — к пассивному керну (0,005% Mg и 0,01% Si). Видно, что продуктом испарения почти целиком является BaO (или Ba), а количество SrO (или Sr) не превышает 5%. Если сравнить полное количество слетевшего на анод Ba с испарением BaO при термодинамически равновесном давлении паров, то оказывается, что основная часть бария и стронция должна была испаряться в виде металла, образовавшегося за счет химических реакций

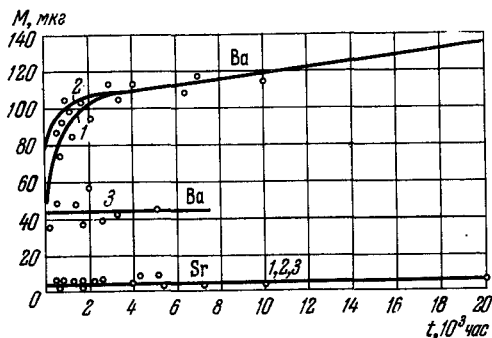


Рис. 9.25. Зависимость количества Ba и Sr на аноде (M) от времени для Ni-кernels разной активности [49]:
1 — Ni 1; 2 — Ni 2; 3 — Ni 3.

на катоде. Однако на поверхности анода лампы металлический Ba и Sr окисляются остаточными газами, иначе за время эксперимента они должны были бы испаряться с анода, который имел температуру 600°K . На рис. 9.25 видно также, что значительная часть окисной пленки на аноде образуется во время разложения карбонатов и тренировки катодов.

В процессе работы лампы пленка окиси на аноде подвергается электронной бомбардировке. Давно замечено [34], что при отборе постоянного тока эмиссия оксидного катода нестабильна: ток «ползет», особенно при больших анодных напряжениях. Эти явления были объяснены разложением оксида при попадании на анод достаточно энер-

гичных электронов и отравлением катода образующимся кислородом. Так же объясняются и отклонения от «закона $3/2$ », когда напряжение на аноде достигает ~ 10 в. На рис. 9.26 показана вольтамперная характеристика [50] с изломом, соответствующим «10-вольтовому эффекту».

В некоторых случаях [51] отравление катода наблюдалось при меньших энергиях электронов, начиная с ~ 4 эв. Непосредственно диссоциация окислов BaO, SrO и MgO под действием электронной бомбардировки исследовалась в [52, 53, 54]. В работе [52] парциальные давления кислорода и других остаточных газов измерялись омегатроном. Количество металла, выделенного мишенью из SrO, определялось при помощи радиоактивного изотопа Sr^{89} . В [53] наблюдение за составом выделяющихся частиц производилось с помощью масс-спектрометра.

Было установлено, что если мишень, еще не подвергавшуюся бомбардировке, облучать электронами, то газоотделение начинается с энергий 4—5 эв. Давление в лампе за несколько минут возрастает до 10^{-5} — 10^{-6} мм. Выделявшийся газ состоит главным образом из кислорода и паров воды с небольшой примесью CO и CO_2 . При горячем газопоглотителе после 20—30 мин бомбардировки выделение газов прекращается. Однако если мишень выдерживать в холодном состоянии в течение нескольких суток, то при повторной электронной бомбардировке газоотделение снова может иметь место. После предварительного обезгаживания в течение одного часа при активном газопоглотителе мишень с окислом подвергалась дальнейшим исследованиям.

В [52] измерялось количество кислорода, выделяющегося из окислов при разных напряжениях и плотностях

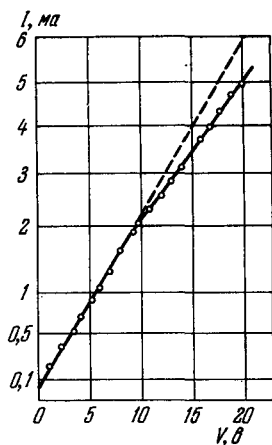


Рис. 9.26. Отклонение вольтамперной характеристики катода с оксидным катодом от «закона $3/2$ » («десятивольтовый эффект») [50].

электронного тока. На рис. 9.27 показана скорость слета атомов кислорода из MgO , SrO и BaO в зависимости от энергии электронов при плотности тока $j = 25 \text{ ма/см}^2$. Пороговая энергия равна $9,5 \text{ эв}$ для BaO , $14,0 \text{ эв}$ для SrO , 17 эв для MgO . В этом же направлении в ряду окислов щелочноземельных металлов увеличиваются и теплота образования соединений и ширина запрещенной зоны. Однако пороговая энергия диссоциации не должна совпадать с теплотой испарения кислорода из BaO , так как падающий электрон не может передать заметную энергию непосредственно иону или атому вследствие большого отношения масс атома кислорода и электрона. Быстрые электроны при энергиях в десятки и сотни вольт могут создавать только электронные возбуждения в твердом теле: экситоны и электронно-дырочные пары. Существует точка зрения [54], что электронные возбуждения ослабляют связь поверхностных атомов с кристаллом и облегчают тепловое испарение атомов.

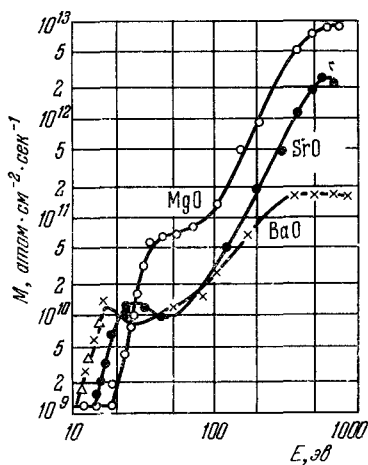


Рис. 9.27. Количество кислорода, выделившегося под действием электронной бомбардировки из слоев SrO , MgO и BaO , в зависимости от энергии электронов. Плотность тока 25 ма/см^2 [52].

в зависимости от $1/T$. Однако не все экспериментальные факты укладываются в такую простую схему. Например, в [52] получилось, что скорость выделения кислорода пропорциональна квадрату силы тока в изученном диапазоне энергий $25\text{--}400 \text{ эв}$. Это указывает на то, что процесс выделе-

электроны при энергиях в десятки и сотни вольт могут создавать только электронные возбуждения в твердом теле: экситоны и электронно-дырочные пары. Существует точка зрения [54], что электронные возбуждения ослабляют связь поверхностных атомов с кристаллом и облегчают тепловое испарение атомов.

И действительно, в ряде случаев наблюдается рост концентрации испаряющихся атомов, описываемый экспоненциальной зависимостью с некоторой энергией активации. Так, на рис. 9.28, а показан выход атомов Ba с BaO на один падающий электрон с энергией 150 эв

ния кислорода, по-видимому, идет в две стадии, т. е. для него необходимо «столкновение» (накопление) двух возбуждений. Зависимость скорости испарения кислорода и металла от энергии падающего электрона тоже получается разной: слет кислорода, в общем, растет с энергией (рис. 9.27), хотя и по сложному закону*), а испарение Sr и Ba уменьшается [52, 54] (рис. 9.28, б), начиная с энергий порядка 50 эв. В [54] уменьшение слета Ba с ростом энергии

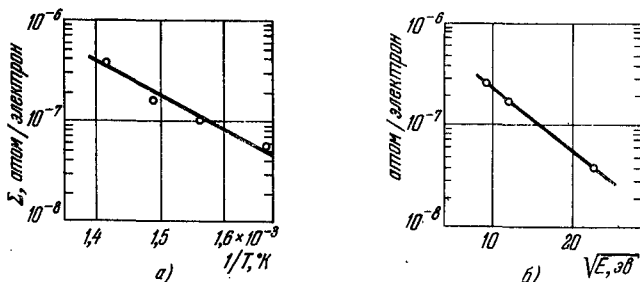


Рис. 9.28. Зависимость выхода атомов бария с окиси бария:

а) от температуры при бомбардировке электронами с энергией 150 эв и б) от энергии бомбардирующих электронов [54].

электронов связывается с проникновением первичных электронов в оксид на большую глубину и уменьшением вероятности диффузии электронных возбуждений к поверхности. При слете кислорода максимум в зависимости от энергии электронов сдвигается в область значительно больших энергий (500—1000 эв) (см. рис. 9.27).

В работе [53] измерялось не полное количество выделившегося вещества, а только количество ионов, слетающих со SrO. Получилось, что ионные токи Sr^+ и Sr^{++} пропорциональны квадрату плотности электронного тока (j_e^2). Ток ионов O^+ пропорционален $j_e^{3/2}$, а токи ионов Cl^+ и Cl^- пропорциональны j_e в первой степени. Это указывает на разные механизмы образования иона и отделения его

*) Это, возможно, указывает на существование нескольких механизмов освобождения кислорода с разной энергетической зависимостью.

с поверхности. Поскольку слет Sr^+ и O^+ идет, видимо, при наложении двух возбуждений, а ионов хлора в одну стадию, на эксперименте наблюдается непропорционально много ионов Cl . Пороговая энергия для разных ионов равна: 14,4 эв для Sr^+ , 26,4 эв для O^+ , 15 эв для Cl^+ и 5 эв для Cl^- . Выход ионов Sr^+ и O^+ растет с температурой с энергией активации около 0,6 эв. Сравнение полного выделения кислорода [52] со скоростью слета O^+ показывает [53], что весьма значительная часть кислорода покидает оксид в ионизованном состоянии (в виде O^+).

Частичное разложение окислов под действием электронной бомбардировки приводит к изменению работы выхода оксида. Эти явления изучались в основном на тонких пленках [55, 56, 57] и имеют большое практическое значение, так как уменьшение работы выхода пленок оксида на сетках ламп может приводить к увеличению термотока сетки, к сдвигу характеристик ламп. При электронной бомбардировке работа выхода пленки может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от ее начального состояния.

На рис. 9.29 показано [55] изменение тока эмиссии (при $T = 440^\circ C$) и работы выхода (по контактной разности потенциалов) для двух пленок, подвергавшихся электронной бомбардировке при токе 7 ма и напряжении 100 в. Если в начале эксперимента пленка находилась в активном состоянии, то под действием бомбардировки ее работа выхода монотонно увеличивается (рис. 9.29, а). Если до бомбардировки оксид находился в состоянии с пониженной активностью, то при облучении работа выхода сначала уменьшается (рис. 9.29, б), а затем начинает увеличиваться. Активирование пленки в [55, 55а] объясняется тем, что при электронной бомбардировке испаряется главным образом кислород, а остающийся барий уменьшает работу выхода. Однако дальнейшее накопление бария ведет по не вполне ясным причинам к увеличению работы выхода оксида. Длительная электронная бомбардировка приводит к полному очищению металла от напыленного слоя оксида. Эти результаты хорошо коррелируют с изменениями коэффициента вторичной эмиссии δ пленок оксида под действием электронной бомбардировки [58, 59].

У хорошо проактивированных покрытий коэффициент вторичной эмиссии всегда понижался во время длительного отбора тока вторичной эмиссии. После этого можно было восстановить первоначальное значение $\delta \approx 3$, если

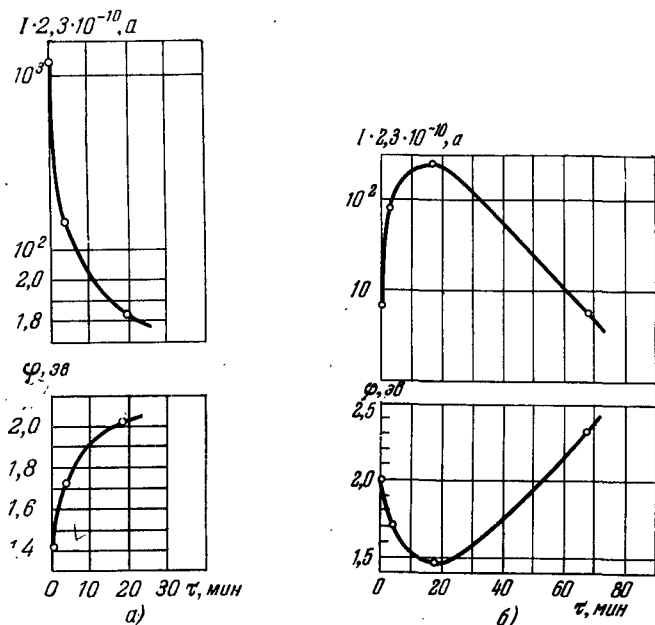


Рис. 9.29. Изменение эмиссии при 440°C и работы выхода в зависимости от времени электронной бомбардировки пленки оксида, осажденной на никелевый цилиндр [55]:

а) активный оксид, б) пассивный оксид.

на короткое время впустить в лампу кислород. Этот эксперимент указывает, что временные изменения δ являются результатом накопления избытка бария в оксиде (металлический Ва имеет $\delta_{\text{max}} \approx 0,85$). Коэффициент вторичной эмиссии восстанавливается также при прогреве пленки [58].

Выделение кислорода при разложении электронной бомбардировкой пленки на аноде может приводить к

отравлению оксидного катода. Скорость газоотделения зависит от толщины пленки, а также от материала анода [55]. На рис. 9.30 показано давление в баллоне с газопоглотителем при бомбардировке анода с пленками оксида разной толщины (различные условия нанесения пленок). Видимо, в атомарном и ионизованном состояниях кислород действует на оксид сильнее. Однако анодное отравление сказывается на всех катодах, заключенных в одном баллоне [55]. Это показывает, что выделяющегося кислорода бывает достаточно, чтобы он и в виде молекул вызывал отравление оксида.

В настоящее время можно считать установленным [60], что спад импульсной эмиссии [61, 62], наблюдающийся часто при продолжительности импульсов более 10—100

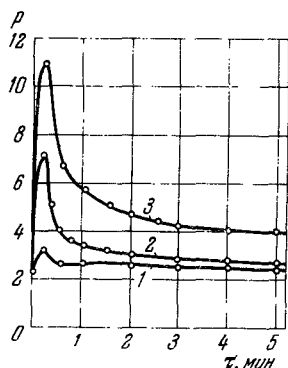


Рис. 9.30. Изменение давления газа в баллоне с газопоглотителем при электронной бомбардировке пленок, полученных при разных условиях насыщения:

1 — в течение 30 мин при напряжении накала испарителя 8 в; 2 — в течение 60 мин при $E_f = 8$ в; 3 — после последующего насыщения в течение 30 мин при $E_f = 9$ в; p — произвольные единицы [55].

мксек, также является следствием отравления катода кислородом, получающимся при диссоциации пленки оксида, образующейся на аноде в процессе работы лампы [63].

Спад импульсного тока может быть замечен и в «режиме 3/2» вследствие изменения сопротивления оксидного покрытия, но особенно резко он проявляется при больших плотностях тока в области глубокого насыщения. Спад импульсного тока не является экспоненциальным [61]. Начальный участок кривой с более быстрым спадом обычно хорошо аппроксимируется экспонентой с постоянной времени порядка 100 *мксек*. Но дальнейший спад растягивается на значительно большее время, чем должно было получаться в случае простого экспоненциального закона.

Спад эмиссии может приводить к искажению формы импульса и является весьма нежелательным для рабо-

ты многих импульсных схем. Постоянная времени и величина спада зависят не только от неконтролируемого состояния поверхности анода, но также от тока, анодного напряжения и температуры катода. Восстановление после спада при большой скважности импульсов имеет характерную постоянную времени также порядка 100 мксек. Такие сравнительно небольшие времена спада и особенно восстановления указывают, по-видимому, на преобладание поверхностных процессов адсорбции — десорбции кислорода на зернах оксида.

Наряду с этими быстрыми процессами при анодном отравлении в импульсном режиме происходят и более медленные процессы [64], которые в случае коротких импульсов сказываются не столько на форме импульса, сколько на общем уровне активности катода. Медленные процессы уменьшения эмиссии катода при большой частоте импульсов ($f = 1000$ гц, $\tau = 2$ мксек) хорошо видны [64] на рис. 9.31. В покрытии находился прогреваемый зонд,

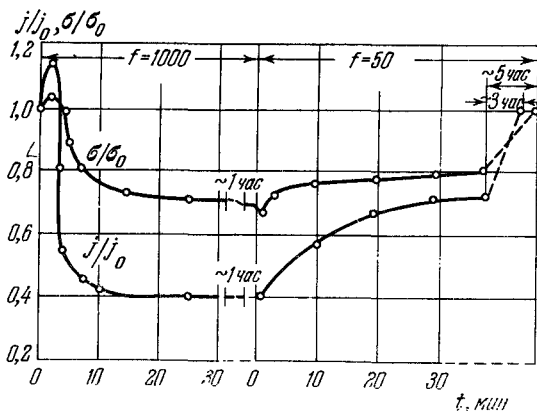


Рис. 9.31. Кривые «отравления» и восстановления эмиссии и электропроводности оксидного слоя (f даны в импульсах в секунду) [64].

температура которого перед включением импульсного напряжения устанавливалась равной температуре зерна. Сопротивление растекания зонда определялось в паузах между импульсами мостовым методом. Это позволяло изме-

рять, как меняется электропроводность оксида при отравлении и восстановлении активности катода. Увеличение среднего тока эмиссии и электропроводности в первые минуты после включения анодного напряжения получается вследствие разогрева ядра и слоя оксида джоулевым теплом, — это видно по изменению показаний термомпары на ядре, а также уменьшению термо-э. д. с. зонд — ядро в тех опытах, когда зонд не прогревался. На рис. 9.31 видно, что спад эмиссии происходит быстрее, чем спад электропроводности. Так как температура оксида была достаточно высокой (1052°K), то изменение электропроводности оксида должно быть пропорционально изменению тока эмиссии зерен внутри слоя. Более медленный спад σ/σ_0 по сравнению с j/j_0 подтверждает, что процессы отравления начинаются с внешней поверхности оксида.

После прекращения импульсного токоотбора начинаются медленные процессы восстановления активности катода. Чтобы следить за ними, на анод подавались зондирующие импульсы с частотой

$$f = 50 \text{ гц и } \tau = 2 \text{ мксек.}$$

Возвращение оксида в первоначальное состояние продолжается обычно несколько часов. Сравнение кривых j/j_0 и σ/σ_0 показывает, что эмиссия наружных зерен оксида восстанавливается быстрее, чем эмиссия внутренних зерен (σ/σ_0). Отсюда следует, что восстановление (как и отравление) начинается с наружной поверхности оксида с восстановления динамического равновесия между кристалликами окислов и вакуумом. Если бы в процессах восстановления основную роль играл свободный барий, образующийся при химических реакциях активных примесей в ядре с окислами, то восстановление активности внутри покрытия происходило бы быстрее и закончилось бы раньше, чем на поверхности, тогда как на опыте всегда наблюдается обратная картина. Более глубокое отравление приповерхностных зерен оксида по сравнению с внутренними, которое характерно для всех приведенных экспериментов [64—66], можно объяснить тем, что наружные зерна подвергаются бомбардировке ионами и активными атомами кислорода. На внутренние зерна энергич-

ные ионы кислорода не попадают вовсе. Внутренние зерна отравляются вследствие миграции кислорода по поверхности кристалликов и диффузии газообразного кислорода по порам.

Эта же методика была применена [69] для изучения активирования оксидных покрытий в процессе изготовления катодов. Оказалось, что эмиссия внутренних зерен, измеренная по сопротивлению растекания зонда, и эмиссия поверхности растут одновременно и в одинаковом отношении, так что активирование происходит более или менее равномерно по всей толщине слоя.

ЛИТЕРАТУРА

К главе I

1. Г. Герман, С. Варежер, Оксидный катод, Гостехиздат, 1949.
2. R. Loosjes, H. J. Vink, Philips Res. Repts 4, 449 (1949).
3. Г. А. Кудинцева, А. И. Мельников, А. В. Морозов, Б. П. Никопов, Термоэлектронные катоды, «Энергия», 1966.
4. H. Huber, J. P. Freytag, Le Vide 87, 234 (1960).
5. R. J. Gambino, J. Appl. Phys. 36, 656 (1965).
6. T. H. Briggs, S. Nadeau, Vacuum, 1/2, 112 (1960).
7. H. J. Schütze, F. Dlouhy, Vakuum Technik 11, H8, 221 (1962).
8. H. E. Kern, Bell Labs Rec. 38, 451 (1960).
9. R. Dominiquez, H. D. Doolittle, P. F. Varadi, IEE Trans. Electron. Devices 14, 267 (1967).
10. J. P. Freytag, Vacuum 10, 40 (1960).
11. D. A. Campbell, W. G. Shepherd, J. Appl. Phys. 34, 2473 (1963).
12. K. Atakasa, T. Imai, J. Appl. Phys. 24, 107 (1953). (Русский перевод «Эффективные термокатоды», вып. 1, под ред. А. Р. Шулмана, Госэнергоиздат, 1958 *).
13. A. Vesck, PEE 106B, 372 (1959).
14. A. A. Shepherd, Br. J. Appl. Phys. 4, 70 (1953).

К главе II

1. G. E. Moore, H. W. Allison, J. Appl. Phys. 27, 1316 (1956).
2. Э. М. Шер, РЭ 11, 9, 1721 (1966).

*) В дальнейшем ссылки на сборники «Эффективные термокатоды» будут приводиться сокращенно:

вып. 1, под ред. А. Р. Шулмана, Госэнергоиздат, 1958 — ЭТ-1;

вып. 2, под ред. Б. Н. Попова и А. Р. Шулмана, Госэнергоиздат, 1960 — ЭТ-2;

вып. 3, под ред. Н. Г. Баньковского, Б. Н. Попова и А. Р. Шулмана, Госэнергоиздат, 1961 — ЭТ-3;

вып. 4, под ред. Н. Г. Баньковского и А. Р. Шулмана, «Энергия», 1964 — ЭТ-4.

3. Т. А. Дубова, А. Е. Иориш, М. В. Красникова, Б. Я. Мойжес, И. Н. Петров, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 9, 2, 300 (1964).
4. Ч. Киттель, Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960.
5. Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 1, t. 4, 1955.
6. Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, 1959.
7. Дж. Хастед, Физика атомных столкновений, «Мир», 1965.
8. М. Р. Тоси, Sol. State Physics 16, 1 (1964).
9. P. J. Kalif, Tj. Hollander, C. Th. Alkemade, J. Chem. Phys. 43, 2299 (1965).
10. L. Wharton, M. Kaufman, W. Klempner, J. Chem. Phys. 37, 621 (1962).
11. J. Pelchowitch, Philips Res. Repts 9, 42 (1954).
12. Г. Герман, С. Вагнер, Оксидный катод, Гостехиздат, 1949.
13. Райт, Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957.
14. В. Wolk, J. Electrochem. Soc. 105, 89 (1958).
15. А. Eisenstein, J. Appl. Phys. 17, 434, 654 (1946).
16. Г. В. Туркова, П. В. Ковтуненко, А. А. Бундслер, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева 39, 72 (1962).
- 16а. Е. И. Остапченко, Изв. АН СССР, сер. физич. 20, 1105 (1956).
17. П. Р. Рooksly, Br. J. Appl. Phys. 8, 272 (1955); (Русский перевод ЭТ-2, стр. 160.)
18. Еiso Yamaoka, J. Appl. Phys. 23, 937 (1952).
19. А. Е. Иориш, Б. Я. Мойжес, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 9, 1447 (1964).
20. L. A. Wootten, C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 65, 113 (1943).
21. Н. И. Якимов, Л. Г. Шерстнев, Тр. МЭИ, вып. 34, 315 (1961).
22. L. E. Grey, Nature 167, 522 (1951).
23. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 2, Изд-во АН СССР, М., 1962.
24. R. L. Sproull, W. Dash, W. W. Tyler, N. F. Moore, Rev. Scient. Instr. 22, 410 (1951).
25. Р. Спроул, В. Тайлер, Сб. «Полупроводниковые материалы», под ред. В. М. Тучкевича, ИЛ, 1954.
26. R. J. Gambino, J. Appl. Phys. 36, 656 (1965).
27. G. E. Pynchout, E. F. Sieckmann, Phys. Rev. 143, 595 (1966).
28. C. J. Liu, E. F. Sieckmann, J. Appl. Phys. 37, 2450 (1966).
29. R. T. Lyuch, J. J. Lander, J. Appl. Phys. 30, 1614 (1959).
30. M. Schriell, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 231, 313 (1937).
31. H. E. Hite, R. J. Kearney, J. Appl. Phys. 23, 5425 (1967).
32. R. S. Newbury, G. W. Barton, A. W. Searcy, J. Chem. Phys. 48, 793 (1968).

К главе III

1. К. Херинг, М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1950.
2. W. B. Nottingham, Handbuch d. Physik, Bd. XXI (1956).
3. H. Shelton, Phys. Rev. 107, 1553 (1957).
4. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
5. I. Langmuir, Phys. Rev. 21, 357 (1923); J. Amer. Chem. Soc. 54, 2798 (1932).
6. I. Langmuir, Kingdom, Phys. Rev. 21, 380 (1923); 23, 112 (1924); Science 57 (1923).
7. J. V. Taylor, I. Langmuir, Phys. Rev. 44, 423 (1933).
8. I. Langmuir, Rogers, Phys. Rev. 4, 544 (1914).
9. П. И. Лукирский, С. А. Векшинский, А. Н. Созина, Т. В. Царева, ЖЭТФ 1, 71 (1931).
10. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 16, 959 (1946).
11. Г. Е. Пикус, Основы теории полупроводниковых приборов, Физматгиз, 1965.
12. F. G. Allen, G. W. Gobeli, Phys. Rev. 127, 150 (1962).
13. G. W. Gobeli, F. G. Allen, Phys. Rev. 137A, 245 (1965).
14. Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, Эмиссионная электроника, «Наука», 1966.
15. М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев, Автоэлектронная эмиссия, Физматгиз, 1958.
16. T. E. Fischer, Surf. Sc. 10, 399 (1968).
17. J. J. Scheer, J. van Laar, Sol. St. Commun. 5, 303, (1967).
18. J. van Laar, J. J. Scheer, Surf. Sc. 8, 347 (1967).

К главе IV

1. W. Tyler, Phys. Rev. 76, 1887 (1949).
2. R. Zollweg, Phys. Rev. 97, 288 (1955).
3. R. Zollweg, Phys. Rev. 111, 113 (1958).
4. P. Russel, A. S. Eisenstein, J. Appl. Phys. 25, 954 (1954).
5. A. Overhauser, Phys. Rev. 101, 1702 (1956).
6. F. Jahoda, Phys. Rev. 107, 1261 (1957).
7. Ч. Киттель, Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960.
8. L. Arker, E. Taft, Y. Dickiу, Phys. Rev. 84, 508 (1951).
9. H. De-Vore, J. Dewdney, Phys. Rev. 83, 805 (1951).
10. B. McNary, Phys. Rev. 81, 631 (1951).
11. H. Philipp, Phys. Rev. 107, 687 (1957).
12. L. Arker, E. Taft, Phys. Rev. 82, 814 (1951).
13. E. Taft, H. Philipp, L. Arker, Phys. Rev. 113, 156 (1959).
14. Y. Duckker, E. Hensley, Phys. Rev. 136A, 190 (1964).
15. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1962.
16. J. W. Carson, V. F. Holcomb, H. Richard, J. Phys.-Chem. Sol. 12, 66 (1959).

17. C. Timmer, J. Appl. Phys. 28, 495 (1957).
18. R. E. Honig, RCA Rev. 23, 567 (1962).
19. G. Libowitz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1501 (1953).
20. W. Dash, Phys. Rev. 92, 62 (1953).
21. M. Schriell, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 231, 313 (1937).
22. R. Sproull, R. Bever, G. Libowitz, Phys. Rev. 92, 77 (1953).
23. Т. Берденникова, Phys. Z. (USSR) 2, 77 (1932).
24. Е. О. Кане, J. Appl. Phys. 22, 1214 (1951).
25. И. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
26. R. T. Dolloff, J. Appl. Phys. 27, 1418 (1956).
27. Р. Спроул, В. Тэйлер, Сб. «Полупроводниковые материалы», под ред. В. М. Тучкевича, ИЛ, 1954.
28. W. W. Tyler, R. C. Sproull, Phys. Rev. 83, 548 (1951).
29. V. L. Stout, Phys. Rev. 89, 310 (1953).
30. W. Heinze, Festkörperphysik, Berlin 1961, стр. 393.
31. M. Jones, C. Мее, Br. J. Appl. Phys. 16, 1477 (1965).
32. H. Glascock, E. Hensley, Phys. Rev. 131, 649 (1963).
33. R. L. Sproull, Phys. Rev. 78, 630 (1950).
34. J. Ewles, H. Lee, J. Electrochem. Soc. 100, 392 (1953).
35. J. R. Stevenson, E. V. Hensley, J. Appl. Phys. 32, 166 (1961).
36. G. Saum, E. V. Hensley, Phys. Rev. 113, 1019 (1959).
37. M. Jones, C. Мее, Br. J. Appl. Phys. ser. 2, 1, 467 (1968).
38. F. E. Martin, E. V. Hensley, Phys. Rev. 163, 219 (1967).

К главе V

1. А. Е. Иорш, Б. Я. Мойжес, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 9, 1447 (1964).
2. А. Е. Иорш, Б. Я. Мойжес, О. М. Нилов, Ф. А. Чудновский, РЭ 10, 1088 (1965).
3. P. Clausing, J. В. Ludwig, Physica 6, 191 (1933).
4. E. Patai, Z. Tomaschek, Kolloid-Z. 74, 253 (1936).
5. H. G. Hamaker, Philips. Res. Repts 2, 55—67, 103—111; 112—125 (1947).
6. E. E. Weston, Nature 166, 1111 (1950).
7. A. E. Pengelly, Br. J. Appl. Phys. 6, 18 (1955).
8. Б. Я. Мойжес, И. Н. Петров, О. В. Сорокин, Э. М. Шер, РЭ 11, 1674 (1966).
9. Б. Я. Мойжес, О. М. Нилов, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 12, 494 (1967).
10. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1962.
11. А. И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962.
12. Е. Д. Девяткова, Б. Я. Мойжес, И. А. Смирнов, ФТТ 1, 613 (1959).
13. Ш. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, ИЛ, 1953.

14. А. Г. Б л о х, Основы теплообмена излучением, Госэпергоиздат, 1962.
15. R. G r o ß, Ann. Phys. 6, 328 (1960).
16. С. Н. P r e s c o t t, J. M o r r i s o n, Rev. Scient. Instr. 10, 36 (1939).
17. С. M o o r e, Н. A l l i s o n, J. Appl. Phys. 12, 431 (1941).
18. Э. А. Л а п и н а, Ф. А. Ч у д н о в с к и й, Теплофизика высоких температур 3, 688 (1965).
19. Ф. А. Ч у д н о в с к и й, Автореферат диссертации, ЛПИ, 1966.
20. Э. А. Л а п и н а, В. С. П а р х о м е н к о, М. А. Ч и с т я к о в а, Изв. АН СССР, сер. физич. 28, 1367 (1964).
21. Б. Я. М о й ж е с, Э. М. Ш е р, Сб. «Электронное приборостроение», вып. III, «Энергия», 1967.
22. N. A. S u r p l i c e, Br. J. Appl. Phys. 15, 1253 (1964).
23. Ф. А. Ч у д н о в с к и й, Инженерно-физ. ж. 10, 108 (1966).
24. N. A. S u r p l i c e, R. P. J o n e s, Br. J. Appl. Phys. 14, 720 (1963).
25. И. П. П е т р о в, Тепло- и массоперенос 7, 361 (1938) Минск.
26. Handbook of thermophys. properties of solid materials, v. III, Pergamon Press, 1961.
27. А. Ф. Ч у д н о в с к и й, Теплофизические характеристики дисперсных материалов, Физматгиз, 1962.
28. Б. Я. М о й ж е с, И. П. П е т р о в, Э. М. Ш е р, РЭ 10, 1845 (1965).
29. W. V. N o t t i n g h a m, Handbuch d. Physik, Bd. XXI, 1—175 (1956).
30. О. М. П и л о в, Сб. «Электронное приборостроение», вып. I, «Энергия», 1965.
31. S. Y k e h a r a, J. Appl. Phys. 25, 725 (1954).
32. W. H e i n z e, W. H a a s, Z. Phys. 6, 166 (1938).
33. Н. У. F a n, J. Appl. Phys. 14, 552 (1943).
34. G. C. D a l m a n, J. Appl. Phys. 25, 1263 (1954).
- 34а. А. Н. В е с к, С. Е. М а л о н е у, Br. J. Appl. Phys. 18, 845 (1967).
- 34б. А. Н. В е с к, С. Е. М а л о н е у, Br. J. Appl. Phys. 18, 848 (1967).
35. Н. Д. М о р г у л и с, ЖЭТФ 16, 959 (1946).
36. Ф. Г. Б а к ш т, Б. Я. М о й ж е с, В. А. Н е м ч и н с к и й, ЖТФ 37, 729 (1967).
37. Д. Г. Б у л ы г и н с к и й, Л. П. Д о б р е ц о в, ЖТФ 26, 977 (1956).
38. О. М. Н и л о в, РЭ (в печати).

К главе VI

1. W. V. N o t t i n g h a m, Handbuch d. Physik, Bd. XXI, 1—175 (1956).
2. Н. F. I v e y, Phys. Rev. 76, 554 (1949).
3. Л. Н. Д о б р е ц о в, М. В. Г о м о ю н о в а, Эмиссионная электроника, «Наука», 1966.

- 3а. В. К. Неволин, ЖТФ 36, 12 (1966).
4. C. S. Hung, J. Appl. Phys. 21, 37 (1950).
5. H. Shelton, Phys. Rev. 107, 1553 (1957).
6. К. Херринг, М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1950.
7. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 16, 959 (1946).
8. К. С. Бейнар, Б. П. Никонов, РЭ 10, 476 (1965).
9. М. В. Красицькова, Б. Я. Мойжес, А. Г. Шкляр, РЭ (в печати).
10. А. Е. Иорриш, Б. Я. Мойжес, О. М. Пилов, Ф. А. Чудновский, РЭ 10, 1088 (1965).
11. J. P. Greitag, Vacuum 10, 40 (1960).
12. Б. П. Никонов, В. А. Смирнов, Вопросы электроники, серия I, «Электроника», вып. 3, 62 (1961).
13. Т. А. Дубова, А. Е. Иорриш, М. В. Красицькова, Б. Я. Мойжес, И. Н. Петров, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 9, 300 (1964).
14. Б. Я. Мойжес, И. Н. Петров, Э. М. Шер, РЭ 10, 1845 (1965).
15. Сб. «Электронные лампы», т. I, под ред. С. А. Оболенского, «Советское радио», 1953.
16. R. L. Sproull, Phys. Rev. 67, 166 (1945).
17. J. F. Waumoth, J. Appl. Phys. 22, 80 (1951).
18. Г. Герман, С. Вагнер, Оксидный катод, Гостехиздат, 1949.
19. А. Г. Шкляр, Сб. «Электронное приборостроение» (в печати).
20. Г. А. Востров, Автореферат диссертации, ЛЭТИ, 1959.
21. В. Смайт, Электростатика и электродинамика, ИЛ, 1954.
- 21а. А. Б. Киселев, Б. П. Никонов, РЭ 12, 872 (1967).
22. J. H. Affleck, Electronics 33, 80 (1960).
23. А. Е. Иорриш, О. М. Пилов, Ф. А. Чудновский, XII Всесоюзная конференция по физ. основам катодной электроники, Тезисы, Ленинград, 1965.
24. C. Davison, I. H. Germer, Phys. Rev. 24, 666 (1924).
25. R. Loosjes, H. J. Vink, Philips Res. Repts 4, 449 (1949).
26. Э. М. Шер, РЭ 11, 1721 (1966).
- 26а. M. G. Bodmer, J. P. Laico, E. G. Obsen, A. T. Ross, BSTJ 42, 1703 (1963).
- 26б. R. Domínguez, H. D. Doolittle, R. F. Váradí, Le Vide 20, 289 (1965).
27. W. Dahlke, F. Dlouhy, PIRE 46, 1639 (1958).
28. Уолк, Сб. «Техника электронных ламп», перев. под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963, стр. 215.
29. А. Ван-дер-Зил, Флуктуации в радиотехнике и физике, Госэнергоиздат, 1958.
30. Сб. «Шумы в электронных приборах», перев. под ред. Л. Д. Смуплици и Г. А. Хауса, «Энергия», 1964.
31. H. Moss, J. Electronics a. Control XI, 289 (1961).
32. М. В. Красицькова, Б. Я. Мойжес, ЖТФ, 38, 11, 1975 (1968).

33. W. Lindemann, A. van der Ziel, J. Appl. Phys. 23, 1410 (1952).
34. H. J. Hannam, A. van der Ziel, J. Appl. Phys. 25, 1336 (1954).
35. K. M. Van Vliet, R. R. Johnson, J. Appl. Phys. 35, 2039 (1964).
36. H. J. Hannam, A. van der Ziel, IRE Trans. Electron Devices ED-8, 230 (1961).
37. W. Lindemann, A. van der Ziel, J. Appl. Phys. 28, 448 (1957).
38. R. C. Schwantes, A. van der Ziel, IRE Trans. Electron Devices ED-8, 150 (1961).
39. H. J. Hannam, A. van der Ziel, J. Appl. Phys. 29, 1702 (1958).
40. A. Sandoz, Internat. J. Electronics 18, 349 (1965).
41. Б. Б. Шишкин, Е. М. Дубинина, К. А. Мичурин, РЭ 10, 1295 (1965).
42. Б. Б. Шишкин, Е. М. Дубинина, К. А. Мичурин, Изв. АН СССР, сер. физич. 30, 873 (1966).
43. B. J. Stanier, C. H. Mee, J. Electronics & Control 16, 5, 545 (1964).
44. C. G. Jansen, A. Venema, Th. H. Weekers, J. Appl. Phys. 37, 2234 (1966).
45. М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес, ЖТФ, 38, 12 (1968).
46. L. S. Nergaard, RCA Rev. 13, 464 (1952).
47. C. G. Jansen, R. Loosjes, Philips Res. Repts 8, 21 (1953).
48. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 16, 959 (1946).
49. Ch. Shibata, J. Phys. Soc. Japan 16, 51 (1961). (Русский перевод ЭТ-4, стр. 103.)
50. C. De Jardin, G. Mesnard, R. Uzan, Le Vide 64, 194 (1956).
51. Я. П. Зингерман, Укр. физ. журнал 1, 134 (1956).
52. D. A. Samrbell, W. G. Shepherd, J. Appl. Phys. 34, 2473 (1963).
53. D. A. Wright, Br. J. Appl. Phys. 1, 150 (1950).
54. M. Tischer, Internat. Electron. Rundschau 11, 589 (1963).
55. E. A. Coombs, J. Appl. Phys. 17, 647 (1946).
56. А. Е. Иорин, Б. Я. Мойжес, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 8, 1447 (1964).
57. Б. Я. Мойжес, О. М. Нилев, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 12, 494 (1967).
58. Ф. А. Чудновский, Кандидатская диссертация, ИПАИ СССР, Лг., 1966.
59. R. L. Sroull, Phys. Rev. 67, 166 (1946).
60. Э. М. Шер, Кандидатская диссертация, 1966.
61. G. H. Metson, E. Woodgate, PIEEE, 109 C, 349 (1962). (Русский перевод ЭТ-4, стр. 54.)
- 61a. С. П. Рутштейн, Э. М. Шер, Б. Я. Мойжес, Электронное приборостроение (в печати).

62. Б. П. Никонов, В. А. Смирнов, Вопросы радиоэлектроники, сер. 1, «Электроника», вып. 5, 98 (1960).
63. В. С. Пархоменко, М. Ю. Горина, Вопросы радиоэлектроники, сер. 1, «Электроника», вып. 11, 113 (1962).
64. Л. Н. Вагин, РЭ 7, 9, 1608 (1962).
65. А. Н. В. Векс, PИЕЕ 106В, 372 (1959).
- 65а. Г. С. Михайлов, А. В. Стефаншина, Г. М. Пресняков, Укр. физ. ж. 8, 1271 (1963).
66. П. В. Пошехонов, М. М. Погорельский, Т. А. Пошехонова, Б. А. Санишкин, РЭ 11, 886 (1966).
67. F. T. Worgel, H. A. Pike, J. Appl. Phys. 34, 3491 (1963).
68. H. J. Vogt, Electrotechnische Z. 76, 192 (1955).
- 68а. Л. Н. Вагин, РЭ 12, 1446 (1967).
69. M. A. Caylees, Br. J. Appl. Phys. 8, 333 (1957).
70. A. D. Forster-Brown, M. A. Cayless, Br. J. Appl. Phys. 10, 409 (1959).
71. E. Krautz, Z. Naturforsch. 69, 16 (1951).
72. A. W. Hall, F. R. Elder, J. Appl. Phys. 13, 372 (1942).
73. М. П. Урлакова, Тр. Моск. энерг. ин-та, вып. 55, 227 (1965).
74. Л. Н. Вагин, РЭ 7, 9, 1608 (1962).
75. Лемергр-Воро, Сб. «Оксидный катод», перев. под ред. Б. М. Царева, 1957, стр. 301.
76. Делорьё, Пенон, Сб. «Оксидный катод», перев. под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957, стр. 308.
77. G. E. Moore, H. W. Allison, Phys. Rev. 77, 246 (1950).
- ✓ 78. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», 1965.
79. G. E. Moore, H. W. Allison, J. Chem. Phys. 23, 1609 (1955).
80. J. V. Florio, J. Appl. Phys. 34, 200 (1963).
81. V. J. Hopkins, K. J. Roos, J. Appl. Phys. 16, 1319 (1965).
82. P. A. Anderson, A. L. Hunt, Phys. Rev. 115, 550 (1959).
83. Н. Д. Моргулис, ФТТ 1, 1125 (1959).
84. Ю. С. Ведула, В. М. Гаврилюк, Укр. физ. ж. 3, 632 (1958).
85. Ю. Г. Птушинский, Б. А. Чуйков, РЭ 7, 687 (1962).
86. И. М. Дикман, Укр. физ. ж. 1, 81 (1956).
87. Ю. С. Ведула, В. М. Гаврилюк, Укр. физ. ж. 5, 816 (1960).
88. Д. А. Городецкий, Ю. П. Мельник, ФТТ 7, 2780 (1965).
89. В. М. Гаврилюк, Укр. физ. ж. 1, 73 (1956).
90. А. Р. Шультман, Т. С. Кирсанова, В. К. Павлов, РЭ 5, 840 (1960).
91. Т. С. Кирсанова, И. Е. Сахаров, РЭ 5, 1500 (1960).
92. Т. С. Кирсанова, А. Р. Шультман, РЭ 5, 1225 (1960).
93. Т. С. Кирсанова, А. Р. Шультман, ФТТ 4, 2615 (1962).

94. Т. С. Кирсанова, А. Р. Шульман, А. П. Герасимова, ФТТ 4, 2617 (1962).
95. Т. С. Кирсанова, А. Р. Шульман, РЭ 8, 1222 (1963).
96. А. Р. Шульман, Т. С. Кирсанова, А. И. Соловьева, Д. А. Натадзе, Изв. АН СССР, сер. физич. 28, 1346 (1964).
97. Т. С. Кирсанова, А. Р. Шульман, ФТТ 6, 282 (1964).
98. J. Taylor, J. Langmuir, Phys. Rev. 44, 423 (1933).
99. S. Narita, J. Phys. Soc. Japan 9, 23 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 214).
- 99а. В. V. Dore, D. V. Gerpert, R. S. Muller, W. E. Spicer, J. Appl. Phys. 38, 3353 (1967).
100. J. Woods, D. A. Wright, Br. J. Appl. Phys. 5, 74 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 85.)
101. W. C. Rutledge, A. Milch, E. S. Rittner, J. Appl. Phys. 29, 834 (1958). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 398).
102. G. A. Naas, E. A. Coomes, Phys. Rev. 100, 640 (1955). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 280.)
103. P. N. Russel, A. S. Eisenstein, J. Appl. Phys. 25, 954 (1954).
104. J. A. Sare, E. A. Coomes, J. Chem. Phys. 32, 210 (1960).
105. J. A. Champion, Br. J. Appl. Phys. 7, 395 (1956).
106. J. A. Champion, Br. J. Appl. Phys. 9, 491 (1958).
107. J. A. Becker, Trans. Faraday Soc. 28, 151 (1932).
- 107а. И. Л. Тараш, РЭ 12, 877 (1967).
108. Ж. Г. Де-Бур, Электронная эмиссия и явление адсорбции, ОНТИ, 1936.
109. Д. А. Райт, Полупроводники, ИЛ, 1957.
110. E. Prosen, R. Sachs, Phys. Rev. 61, 65 (1941).
111. E. Prosen, R. Sachs, E. Teller, Phys. Rev. 57, 1066 (1940).
112. У. В. Азизов, Г. Н. Шуппе, ФТТ 7, 1970 (1965).
113. J. Brodie, R. O. Jenkins, Proc. Phys. Soc. B69, 1343 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 282.)
114. A. Venema, R. C. Hughes, P. P. Coppola, R. Levi, Philips Techn. Rev. 19, 177 (1957/1958). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 377.)
115. H. J. Lemmers, M. J. Jansen, R. Loosjes, Philips Techn. Rev. 11, 246 (1950).
116. H. Katz, K. L. Ran, Frequenz 5, 192 (1951).
117. H. Katz, J. Appl. Phys. 24, 597 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 248.)
118. E. S. Rittner, R. H. Ahlert, W. C. Rutledge, J. Appl. Phys. 28, 156 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 284.)
119. J. Brodie, Proc. Phys. Soc. B68, 1146 (1955). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 332.)
120. W. C. Rutledge, E. S. Rittner, J. Appl. Phys. 28, 167 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 303).
121. J. Brodie, R. O. Jenkins, Br. J. Appl. Phys. 8, 27 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 334.)

122. J. Brodie, R. O. Jenkins, J. Electronics a. Control 2, 33 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 345.)
123. E. S. Rittner, R. H. Ahlert, J. Appl. Phys. 29, 61 (1958). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 260.)
124. П. Д. Моргулис, РЭ 2, 1471 (1957).
125. Б. Ч. Дюбуа, Б. Н. Попов, РЭ 5, 1233 (1960).
126. А. В. Дружинин, РЭ 10, 498 (1965).
127. А. В. Дружинин, РЭ 7, 1547 (1962).
128. H. Vendra, Frequenz 7, 226 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 256.)
129. J. Brodie, R. O. Jenkins, J. Electronics a. Control 3, 457 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 359.)
- 129a. E. S. Rittner, W. C. Rutledge, R. H. Ahlert, J. Appl. Phys. 28, 1468 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 320.)
- 129б. А. В. Дружинин, А. И. Мольников, В. И. Некрасов, РЭ 12, 862 (1967).
130. Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, ДАН СССР 82, 69 (1950.)
131. P. P. Sorrola, R. C. Hughes, PIRE 44, 351 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 371.)
- 131a. J. Brodie, R. O. Jenkins, J. Appl. Phys. 27, 417 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 330.)
132. A. Sander, J. Electronics a. Control 13, 400 (1962).
133. H. Ahmed, A. Vesck, J. Appl. Phys. 34, 997 (1963).
134. A. Vesck, H. Ahmed, J. Electronics a. Control 14, 623 (1963).
135. Б. Б. Шишкин, Махер Шериф, Изв. АН СССР, сер. физик. 30, 870 (1966).
136. K. Smith, C. Datley, Br. J. Appl. Phys. 6, 394 (1955).
137. Дадли, Сб. «Техника электронных ламп», перев. под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963, стр. 289.
138. J. Brodie, R. O. Jenkins, W. G. Trodden, J. Electronics a. Control 6, 149 (1959). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 409.)
139. D. McNair, R. Lynch, N. Hannaу, J. Appl. Phys. 24, 1335 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 265.)
140. W. Valas, J. Dethersly, E. F. Rexer, J. Appl. Phys. 26, 1163 (1955). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 240.)
141. Экслер, Сб. «Техника электронных ламп», перев. под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963, стр. 258.
142. Нгиен Тын Ши, Дюссосуа, Сб. «Оксидный катод», перев. под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957, стр. 361.
143. Бек, Бриссейн, Катинг, Кинг, Сб. «Оксидный катод», перев. под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957, стр. 368.
144. R. O. Jenkins, W. G. Trodden, J. Electronics a. Control 11, 1 (1961). (Русский перевод ЭТ-4, стр. 298.)
145. J. F. Richardson, F. A. Visk, Br. J. Appl. Phys. 11, 73 (1960).
146. И. Г. Аршанская, В. С. Пархоменко, И. И. Раскина, РЭ 3, 1058 (1958).

147. H. Bruining, Physics and Application of Secondary Electron Emission, 1954. (Русский перевод Г. Б. Брюнинга, Физика и применение вторичной электронной эмиссии, «Советское радио», 1958.)
148. R. Kollath, Handbuch d. Phys., Bd. XXI, 1956.
149. A. J. Dekker, Sol. State Physics 6 (1958).
150. И. М. Бронштейн, С. С. Денисов, ФТТ 7, 1847 (1965).
- 150a. N. Reuwhetten, A. V. Lарonsky, Phys. Rev. 107, 1521 (1957).
151. G. W. Gobell, F. G. Allen, Phys. Rev. 127, 150 (1962).
152. P. Wargo, B. V. Нахбу, W. G. Shepherd, J. Appl. Phys. 27, 1311 (1956).
153. Н. Д. Моргулис, А. Нагорский, ЖТФ 5, 848 (1938).
154. М. А. Померантз, Phys. Rev. 70, 33 (1946).
155. J. V. Johnson, Phys. Rev. 73, 1058 (1948).
156. J. V. Johnson, Phys. Rev. 83, 49 (1951).
157. J. Woods, D. A. Wright, Br. J. Appl. Phys. 3, 326 (1952).
158. R. Lenk, Czech. J. Phys. 7, 293 (1957).
159. Д. А. Городецкий, РЭЗ, 345 (1958).
160. Н. П. Бажанова, ФТТ 5, 475 (1963):
161. Лисен, Лошес, Компаан, Сб. «Оксидный катод», перев. под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957.
162. J. Vrodiе, R. O. Jenkins, Br. J. Appl. Phys. 8, 202 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 339.)
163. Y. Takeishi, J. Phys. Soc. Japan 17, 326 (1962).
164. И. А. Аброян, С. М. Мовчин, ФТТ 3, 567 (1961).
165. Г. А. Кудинцева, А. М. Мельников, А. В. Морозов, Б. П. Никонов, Термоэлектронные катоды, «Энергия», 1966
166. M. G. Bodmer, J. P. Laico, E. G. Olsen, A. T. Ross, Bell System Techn. J. 42, 1703 (1963).
167. R. Dominguez, H. O. Doolittle, G. F. Varadi, Le Vide 20, 289 (1965).
168. М. В. Красинькова, Кандидатская диссертация, ИПАИ СССР, 1968.
169. A. H. Beck, C. E. Malony, Br. J. Appl. Phys. 18, 845 (1967).
170. R. Dominguez, H. O. Doolittle, G. F. Varadi, IEE Trans. El. Devices, 14, 267 (1967).
171. J. Freytag, Proc. 4th Int. Congress Microwaves Tubes, 1963.
172. P. Zalm, A. J. A. van Stratum, Phil. Techn. Rev. 27, 69 (1966).
173. С. А. Наас, R. E. Thomas, J. Appl. Phys. 38, 3969 (1967).
174. P. W. Palmberg, J. Appl. Phys. 38, 2137 (1967).
175. С. А. Фридрихов, Тезисы XIII Всесоюзн. конференц. по эмиссионной электронике, Москва, 1968.
176. Л. Н. Зубов и др. Тезисы XIII Всесоюзн. конференц. по эмиссионной электронике, Москва, 1968.

К главе VII

1. H u t s o n A. R., in «Semiconductors» ed. Hannay, ch. XIII. (Русский перевод в сб. «Полупроводники», ИЛ, 1962.)
2. З а й м а н, Электроны и фононы, ИЛ, 1962.
3. Б. И. Д а в ы д о в, И. М. Ш м у ш к е в и ч, УФН 24, 21 (1940).
4. H. F r ö h l i c h, N. F. M o t t, Proc. Roy. Soc. A171, 496 (1939).
5. С. И. П е к а р, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
6. A. R o d f i e l d, Phys. Rev. 94, 526 (1954).
7. R. K. A h r e n k i e l, F. C. B r o w n, Phys. Rev. 136A, 223 (1964).
8. E. M. P e l l, Phys. Rev. 87, 457 (1952).
9. R. T. D o l l o f f, J. Appl. Phys. 27, 1418 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 22.)
10. W. W. T y l e r, R. L. S p r o u l l, Phys. Rev. 83, 548 (1951).
11. Р. С п р о у л, В. Т а й л е р, Сб. «Полупроводниковые материалы», перев. с англ., под ред. В. М. Тучкевича, ИЛ, 1954, стр. 161.
12. W. C. D a s h, Phys. Rev. 92, 68 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 221.)
13. К. Н а у ф ф е, G. T r ä n c k l e r, Z. Phys. 136, 166 (1953).
14. Y. I s h i k a w a, T. S a t o, K. O k u m u r a, T. S a s a k i, Phys. Rev. 84, 371 (1951).
15. D. A. W r i g h t, Nature 164, 714 (1949).
16. D. A. W r i g h t, Br. J. Appl. Phys. 1, 150 (1950).
17. R. L o o s j e s, H. J. V i n k, Philips Res. Repts 4, 449 (1949).
18. R. L o o s j e s, H. J. V i n k, J. Appl. Phys. 20, 884 (1949).
19. Б. Я. М о й ж е с, И. Н. П е т р о в, Э. М. Ш е р, РЭ 10, 1845 (1965).
20. E. H e n s l e y, J. Appl. Phys. 23, 1122 (1952).
21. А. Е. И о р и ш, М. В. К р а с и н ь к о в а, Б. Я. М о й ж е с, О. В. С о р о к и н, РЭ 8, 269 (1963).
22. W. N o t t i n g h a m, Handbuch d. Physik, Bd. XXI, 1—175, 1956.
23. Д. А. Р а й т, Сб. «Оксидный катод», перев. под ред. Б. М. Ц а р е в а, ИЛ, 1957.
24. M. C. S o d h a, C. I. P a l u m b o, I. D a l e y, Br. J. Appl. Phys. 14, 916 (1963).
25. M. C. S o d h a, E. B e n d o r, Br. J. Appl. Phys. 15, 1031 (1964).
26. N. B. H a n n a y, D. M c N a i r, A. H. W h i t e, J. Appl. Phys. 20, 669 (1949).
27. A. P a u l i s h, in «Halbleiter und Phosphore», S. 386, Berlin, 1958.
28. E. H e n s l e y, J. Appl. Phys. 27, 286 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 9.)
29. R. C. H u g h e s, P. P. S o r r o l a, Phys. Rev. 88, 364 (1952).
30. Д ж. Х а с т е д, Физика атомных столкновений, «Мир», 1965.

31. Де-Гроот, Термодинамика необратимых процессов, Гос-техиздат, 1956.
32. J. R. Young, J. Appl. Phys. 23, 1129 (1952).
33. N. A. Surplice, R. P. Jones, Br. J. Appl. Phys. 14, 444 (1963).
34. N. A. Surplice, R. P. Jones, Br. J. Appl. Phys. 14, 725 (1963).
35. Т. А. Дубова, А. Е. Иорш, М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес, И. Н. Петров, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 9, 300 (1964).
36. М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес, А. Г. Шкляр, РЭ 11, 1666 (1966).
37. А. И. Апселем, Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962.
38. R. Forman, Phys. Rev. 96, 1479 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 28.)
39. T. Yabumoto, J. Phys. Soc. Japan 14, 134 (1959).
40. G. H. Metson, Proc. IEE C106, 55 (1955).
41. T. B. Tomlinson; R. E. King, Br. J. Appl. Phys. 7, 268 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 16.)
42. Э. М. Шер, Автореферат диссертации, ИПАН СССР, Л., 1967.
43. Ch. Shibata, J. Phys. Soc. Japan 16, 51 (1961). (Русский перевод ЭТ-4, стр. 103.)
44. Ф. Г. Бахшт, Б. Я. Мойжес, В. А. Пемчинский, ЖТФ 37, 729 (1967).
45. J. B. Johnson, Phys. Rev. 73, 1058 (1948).
46. Н. Д. Моргулис, УФН 53, 501 (1954).
47. К. Янсен, Р. Лоосес, К. Компаан, Сб. «Оксидный катод», перевод с франц., под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957, стр. 153.
48. Б. Я. Мойжес, О. М. Пилов, О. В. Сорокин, Ф. А. Чудновский, РЭ 12, 494 (1967).
49. Ф. А. Чудновский, Автореферат диссертации, ЛПИ, 1966.
50. L. J. Herbst, Br. J. Appl. Phys. 8, 277 (1957).
51. L. J. Herbst, I. E. Houldin, Br. J. Appl. Phys. 6, 236 (1955).
52. D. A. Wright, J. Woods, Proc. Phys. Soc. B65, 134 (1952).
53. J. L. Sporks, H. R. Philipp, J. Appl. Phys. 24, 453 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 64.)
- 53а. А. М. Гоер, N. Thibault, Le Vide 16, 167 (1961).
54. R. Loosjes, H. J. Vink, Philips Res. Repts 2, 190 (1947).
55. R. Loosjes, H. J. Vink, Le Vide 5, 731 (1950).
56. C. G. J. Jansen, R. Loosjes, Philips Res. Repts 8, 21 (1953). (Русский перевод в сб. «Оксидный катод» под ред. Л. Н. Добрецова, Госэнергоиздат, 1957.)
57. C. G. J. Jansen, R. Loosjes, K. Сомраан, Philips Res. Repts 9, 241 (1954). (Русский перевод в сб. «Оксидный катод», под ред. Л. Н. Добрецова, Госэнергоиздат, 1957.)
58. R. Loosjes, C. G. J. Jansen, Le Vide 7, 1131 (1952).
59. A. Eisenstein, J. Appl. Phys. 20, 776 (1949).

60. Б. Б. Шишкин, Е. М. Дубинина, К. А. Мичурина, РЭ 10, 1295 (1965).
61. С. G. J. Jansen, A. Venema, Th. H. Weekers, J. Appl. Phys. 37, 2234 (1966).
62. Н. Д. Моргулис, В. Ягодвик, ДАН СССР 59, 247 (1948).
63. Н. Д. Моргулис, Я. П. Зингерман, ДАН СССР 81, 783 (1951).
64. Н. Д. Моргулис, Сб., посвя. 70-летию А. Ф. Иоффе, М., 1950, стр. 146.
65. Я. П. Зингерман, Укр. физ. ж. 2, 181 (1957).
66. Я. П. Зингерман, Тр. Ин-та физики АН УССР, 2, 57 (1952).
67. A. Fineman, A. Eisenstein, J. Appl. Phys. 17, 663 (1946).
68. D. A. Wright, Proc. Roy. Soc. A190, 394 (1947).
69. W. E. Mutter, Phys. Rev. 72, 531A (1947).
70. W. Danforth, D. Goldwater, J. Appl. Phys. 20, 163 (1949).
71. N. A. Surplase, Br. J. Appl. Phys. 15, 1253 (1964).
72. Э. М. Шер, РЭ 11, 1721 (1966).
73. Б. Я. Мойжес, Э. М. Шер, Сб. «Электронное приборостроение», вып. 3, «Энергия», Л., 1967.
74. И. Т. Находкин, Г. А. Зыков, ФТТ 3, 1436 (1961).
75. С. В. Птицын, Физические явления в оксидном катоде, Гостехиздат, 1949.
76. H. P. Rooksby, J. Roy. Soc. Arts. 88, 308 (1940).
77. J. F. Waymouth, J. Appl. Phys. 22, 80 (1951).
78. A. Eisenstein, J. Appl. Phys. 22, 138 (1951).
79. M. Ch. Biguenet, Le Vide 7, 1123 (1952).
80. S. W agener, Proc. Phys. Soc. B67, 369 (1954).
81. H. V. Frost, Bell Labs Rec. 39, 18 (1961).
82. H. P. Rooksby, E. G. Stewart, J. Appl. Phys. 22, 358 (1951).
83. H. P. Rooksby, E. G. Stewart, Nature 157, 548 (1946).
84. H. P. Rooksby, Nature 159, 609 (1947).
85. D. A. Wright, Proc. Phys. Soc. B62, 188 (1949).
86. L. S. Nergaard, R. M. Matheson, RCA Rev. 15, 335 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 106.)
87. R. M. Matheson, L. S. Nergaard, RCA Rev. 15, 485 (1954).
88. W. W. Lindemann, A. van der Ziel, J. Appl. Phys. 23, 1410 (1952).
89. H. J. Hannam, A. van der Ziel, J. Appl. Phys. 25, 1336 (1954).
- 89a. V. Zikes, Third Czechoslovak Conference on Electronics and Vacuum Physics Transaction (Prague 1965), published in 1967, p. 389.
90. Г. Е. Пикус, Основы теории полупроводниковых приборов, «Наука», 1965.
91. G. E. Moore, H. W. Allison, Phys. Rev. 77, 246 (1950).

92. Г. А. Кудинцева, А. И. Мельников, А. В. Морозов, Б. П. Никонов, Термоэлектронные катоды, «Энергия», 1966.
93. М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес, ЖТФ, 38, 11, 1975 (1968).
94. М. В. Красинькова, Кандидатская диссертация, ИПАН СССР, 1968.
95. И. Н. Петров, Кандидатская диссертация, ИПАН СССР, 1968.
96. Л. Н. Зубов, Ю. А. Куликов, А. Г. Родкин, В. А. Смирнов, А. И. Шаров, Тезисы XIII Всесоюз. конференц. по эмиссионной электронике, 1968.
97. Б. И. Горфинкель, Автореферат диссертации, СГУ, 1967.

К главе VIII

1. M. P. Tosi, Sol. State Physics 16, 1—120 (1964).
2. R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, London, 1962.
3. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
4. F. A. Kögger, Chemistry of Imperfect Crystals, Amsterdam, 1964.
5. G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann, Sol. State Physics 8, 191—323 (1959).
6. A. D. Lidiard, Ionic Conductivity, Handbuch d. Phys. XX, Teil II, 1957. (Русский перевод: А. Лидиард, Ионная проводимость кристаллов, ИЛ, 1962.)
7. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 18, 384 (1946).
8. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954).
9. W. O. Compton, H. Rahn, Sol. State Physics 16, 121—226 (1964).
10. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
11. G. Leibfried, W. Ludwig, Theory of Anharmonic Effects in Crystal, Sol. State Physics 12, 276 (1961). (Русский перевод: Г. Лейбфрид, В. Людвиг, Теория ангармонических эффектов в кристаллах, ИЛ, 1963.)
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1959.
13. K. L. Kleiwer, J. S. Koehler, Phys. Rev. 140A, 1226 (1965).
14. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах, Сб. переводов под ред. А. С. Хейнмана и К. Б. Толпыго, ИЛ, 1958.
15. B. S. Gougaru, F. J. Adrian, Sol. State Physics 10, 128 (1960).
16. J. Mort, F. Lüty, F. C. Brown, Phys. Rev. 137A, 566 (1965).
17. Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, 1961.
18. W. Hoogenstraaten, Philips Res. Reports 13, 515 (1958).
19. H. Mizuno, M. Ino, Phys. Rev. 120, 1226 (1960).

20. K. L. Kliever, *Phys. Rev.* **140A**, 1241 (1965).
21. G. W. Gobeli, F. G. Allen, *Phys. Rev.* **137A**, 245 (1965).
22. F. G. Allen, G. W. Gobeli, *Phys. Rev.* **127**, 150 (1962).
23. S. Oyama, T. Miyakawa, *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 624 (1965).
24. D. A. Wright, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 13 (1948).
25. З. Я. Евсеев, *ФТТ* **5**, 8, 2345 (1963).
26. G. Venson, P. Freeman, E. Dempsey, *Advances Chemistry* **33**, 26 (1961).
27. J. D. Levine, P. Mark, *Phys. Rev.* **144**, 751 (1966).
28. C. G. Garret, *Advances Electronics* **14**, 1 (1961).
29. Semiconductors, edit. Hanney. (Русский перевод: Полупроводники, ИЛ, 1962.)
30. R. K. Swank, *Phys. Rev.* **153**, 844 (1967).
31. E. M. Pell, *Phys. Rev.* **87**, 457 (1952).
32. J. M. Carson, D. F. Holcomb, H. Ruchardt, *J. Phys. Chem. Sol.* **12**, 66 (1959).
33. R. T. Dollloff, *J. Appl. Phys.* **27**, 1418 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 22.)
34. J. C. Kemp, V. I. Neely, *Phys. Rev.* **132**, 215 (1963).
35. J. C. Kemp, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, *Phys. Lett.* **22**, 37 (1965).
36. J. W. Culvahouse, L. V. Holroyd, J. L. Kolopus, *Phys. Rev.* **140A**, 1181 (1965).
37. J. Yamashita, T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 944 (1954).
38. L. V. Holroyd, J. L. Kolopus, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, March 1965, p. 374.
39. A. Shuskus, *Phys. Rev.* **127**, 1528 (1962).
40. A. Shuskus, *Phys. Rev.* **127**, 2022 (1962).
41. W. Low, R. Rubins, *Phys. Rev.* **131**, 2527 (1963).
42. J. Overmeyer, R. J. Gambino, *Phys. Lett.* **9**, 108 (1964).
43. G. F. Imbush, A. L. Shawlow, A. D. Mog, S. Sungan, *Phys. Rev.* **140A**, 830 (1965).
44. С. Тиммер, *J. Appl. Phys.* **28**, 495 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 39.)
45. R. Honig, *RCA Rev.* **23**, 567 (1962).
46. W. C. Ward, E. B. Hensley, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, March 1965, p. 37.
47. А. Б. Киселев, Б. П. Никонов, *РЭ* **11**, 1886 (1966).
48. J. Rudolph, *Z. Naturforsch.* **13a**, 757 (1958).
49. J. Rudolph, *Z. Naturforsch.* **14a**, 727 (1959).
50. K. Hauffe, G. Trüchler, *Ann. Physik* **136**, 166 (1953).
51. R. W. Redington, *Phys. Rev.* **87**, 1066 (1952).
52. R. Lindner, *Acta Chem. Scand.* **6**, 468 (1952).
- 52a. Y. P. Gupta, L. J. Weirick, *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 811 (1967).
53. R. Lindner, G. D. Parfitt, *J. Chem. Phys.* **26**, 182 (1957).
54. Y. Oishi, W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.* **33**, 905 (1960).

55. M. O. Davies, J. Chem. Phys. 38, 2047 (1963).
56. S. P. Mitoff, J. Chem. Phys. 36, 1383 (1962).
57. R. Sproull, R. S. Bever, G. Lihowitz, Phys. Rev. 92, 77 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 235.)
58. Г. Герман, С. Вагнер, Оксидный катод, под ред. и с дополн. Б. М. Царева, Гостехиздат, 1949.
59. A. S. Eisenstein, Advances Electronics 1, 1 (1948).
60. Н. Д. Моргулис, УФН 53, 501 (1954).
61. Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, Эмиссионная электроника, «Наука», 1966.
62. L. S. Nergaard, Halbleiterprobleme III, 154, 1956.
63. L. S. Nergaard, RCA Rev. 18, 486 (1957). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 1.)
64. L. S. Nergaard, RCA Rev. 20, 191 (1959). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 27.)
65. W. G. Shepherd, Proc. 4th. Nat. Conf. Tube Techn., 1959.
66. K. M. Tischer, Vakuum-Technik 15, 114 (1966).
67. N. B. Hanney, D. McNair, A. H. White, J. Appl. Phys. 20, 669 (1949).
68. R. Loosjes, H. I. Vink, Philips Res. Repts 4, 449 (1949).
69. L. S. Nergaard, RCA Rev. 13, 464 (1952).
70. R. H. Plumlee, J. Appl. Phys. 27, 659 (1956).
71. R. H. Plumlee, RCA Rev. 17, 231 (1956). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 140.)
72. R. H. Plumlee, RCA Rev. 17, 190 (1956). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 106.)
73. R. Jenkins, R. Newton, Nature 163, 572 (1949).
74. L. A. Wooten, G. E. Moore, W. G. Guldner, J. Appl. Phys. 26, 937 (1955).
75. L. A. Wooten, G. E. Moore, W. G. Guldner, J. Appl. Phys. 26, 943 (1955).
76. L. A. Wooten, A. E. Ruhle, G. E. Moore, J. Appl. Phys. 26, 44 (1955).
77. G. A. Moore, H. W. Allison, J. Appl. Phys. 27, 1316 (1956).
78. Г. П. Берденникова, Phys. Z. (USSR) 2, 77 (1932).
79. Ортузи, в сб. «Оксидный катод» под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957.
80. О. В. Сорокин, Воздействие различных веществ на термоэмиссионные свойства оксида, Сб. «Электронное приборостроение», вып. III, «Энергия», Л., 1967.
81. D. A. Campbell, W. G. Shepherd, J. Appl. Phys. 34, 8, 24, 73 (1963).
82. Колдуэлл, Сб. «Техника электронных ламп», под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963.
83. Андерсон, Сб. «Техника электронных ламп», под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963.
84. J. K. Gogman, J. Appl. Phys. 33, 3170 (1962). (Русский перевод ЭТ-4, стр. 23.)
85. К. С. Бейнар, Б. П. Никонов, РЭ 10, 3, 476 (1965).

86. E. V. Hensley, K. Okamura, J. Appl. Phys. 34, 519 (1963).
87. J. van Laar, J. J. Scheer, Surf. Sc. 8, 342 (1967).
88. P. W. Palmberg, J. Appl. Phys. 38, 2137 (1967).
89. W. D. Copeland, R. A. Swalin, J. Phys. Chem. Sol. 29, 313 (1968).

К главе IX

1. R. Redington, Phys. Rev. 87, 1066 (1952).
2. Ч. Киттель, Элементарная статистическая физика. ИЛ, 1960.
3. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, 1948.
4. Progress in materials science, v. II, J. P. Hirth, G. M. Pound, «Condensation and Evaporation», L., 1963. (Русский перевод: Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, «Металлургия», 1966.)
5. Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, 1961.
6. «Полупроводники», под ред. Хеннея, ИЛ, 1962.
7. J. V. Hasted, Physics of Atomic Collisions, London, 1964. (Русский перевод: Дж. Хастед, Физика атомных столкновений, «Мир», 1965.)
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I и II, под ред. В. П. Глушко, Изд-во АН СССР, 1962.
9. H. Holloway, J. Chem. Phys. 36, 2820 (1962).
10. M. F. C. Ladd, W. H. Lee, Acta Crystallogr. 13, 959 (1960).
11. Краткий справочник физико-химических величин, «Химия», 1965.
12. К. С. Бейнар, Б. П. Никонов, РЭ 10, 476 (1965).
13. B. J. Hopkins, F. A. Visk, Br. J. Appl. Phys. 9, 257 (1958).
14. J. R. Stevenson, E. V. Hensley, J. Appl. Phys. 32, 166 (1961).
15. W. Grattidge, P. John, J. Appl. Phys. 23, 1145 (1952).
16. R. K. Swanik, Phys. Rev. 153, 844 (1967).
17. J. K. Gorman, J. Appl. Phys. 33, 3170 (1962). (Русский перевод ЭТ-4, стр. 23.)
18. G. Leibfried, Handbuch d. Phys., Bd. VII, 1955. (Русский перевод: Сб. «Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов», Физматгиз, 1963.)
19. О. В. Сорокин, Электронное приборостроение, вып. III, «Энергия», Л., 1967.
20. W. G. Radi, Adv. Electron Tube Techniques, 1961. (Русский перевод: Ради, Сб. «Техника электронных ламп», под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963.)
21. R. M. Matheson, L. S. Nergaard, R. H. Plumlee, RCA Rev. 18, 385 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 61.)
22. S. Wagener, Proc. Phys. Soc. B67, 369 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 135.)

23. A. A. Shepherd, Br. J. Appl. Phys. 4, 70 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 152.)
24. N. A. Surplice, Br. J. Appl. Phys. 10, 359 (1959). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 188.)
25. L. A. Wooten, G. E. Moore, W. G. Guldner, J. Appl. Phys. 26, 937 (1955).
26. G. S. Higginson, Br. J. Appl. Phys. 8, 148 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 238.)
27. J. R. Young, J. Appl. Phys. 23, 1129 (1952).
28. H. Renotet, La Cathode a Oxydes, Paris, 1955. (Русский перевод: Сб. «Оксидный катод», под ред. Б. М. Царева, ИЛ, 1957, стр. 438.)
29. F. H. R. Ahlmer, J. J. Franssen, H. Saating, Nuovo cimento, Suppl. v. 1, 800 (1960).
- 29a. K. M. Tischer, Vakuum-Technik 15, 196 (1966).
30. S. Garbe, Nuovo cimento, Suppl. v. 1, 810 (1963).
31. B. Wolk, R. A. Wallace, W. Watson, Adv. Electron Tube Techniques, 1961. (Русский перевод: Техника электронных ламп, под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963.)
32. H. V. Frost, Nuovo cimento, Suppl. v. 1, 780 (1963).
33. R. W. Lawson, Nuovo cimento, Suppl. v. 1, 727 (1963).
34. Г. Герман, С. Вагенер, Оксидный катод, с дополн. Б. М. Царева, Гостехиздат, 1949.
35. А. Е. Иорш, Я. А. Кацман, С. В. Птицын, Основы технологии производства электровакуумных приборов, Госэнергоиздат, 1961.
36. G. A. Naas, R. E. Thomas, Surface Science 4, 64 (1966).
37. A. Sandoz, Internat. J. Electronics 18, 349 (1965).
38. N. A. Surplice, Br. J. Appl. Phys. 11, 430 (1960). (Русский перевод ЭТ-4, стр. 97.)
39. Г. Н. Метсон, Proc. IEE 104-с, 316 (1957); 104-с, 496 (1957); 105-с, 183 (1958); 109-с, 627 (1962); 109-с, 633 (1962). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 37, ЭТ-4, стр. 68.)
40. В. А. Смирнов, Б. П. Никонов, РЭ 9, 308 (1964).
41. R. H. Springer, D. E. Anderson, J. Appl. Phys. 37, 4330 (1966).
42. E. S. Rittner, Philips Res. Repts 8, 184 (1953). (Русский перевод: Сб. «Оксидный катод», под ред. Л. Н. Добрецова, 1957.)
43. C. Timmer, J. Appl. Phys. 28, 495 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 39.)
44. D. E. Anderson, Adv. Electron Tube Techniques, Pergamon Press, 1961. (Русский перевод: Сб. «Техника электронных ламп», под ред. Б. П. Никонова, ИЛ, 1963.)
45. И. Н. Петров, Т. А. Дубова, Г. М. Младенов, Б. Я. Мойжес, О. В. Сорокин, Э. М. Шер, ФТП 2, 83 (1968).
46. F. A. Kröger, Chemistry of Imperfect Crystals, Amsterdam, 1964.
47. W. Heinze, Festkörperphysik, Akad. Verl. Berlin, 1961, s. 393.

48. В. П. Васильев, В. П. Помазков, В. М. Тартаковский, РЭ 11, 1332 (1966).
 49. L. A. Wooten, A. E. Ruchle, G. E. Moore, J. Appl. Phys. 26, 44 (1955). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 134.)
 50. L. S. Nergaard, RCA Rev. 13, 464 (1952).
 51. Амакасу, Имаи, Асао, Le Vide 10, 366 (1955).
 52. P. Wargo, W. G. Shepherd, Phys. Rev. 106, 695 (1957). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 168.)
 53. G. E. Moore, J. Appl. Phys. 30, 1086 (1959). (Русский перевод ЭТ-3, стр. 201.)
 54. S. Yoshida, N. Shibata, Y. Igarashi, H. Arita, J. Appl. Phys. 27, 497 (1956). (Русский перевод ЭТ-2, стр. 185.)
 55. T. Imai, J. Phys. Soc. Japan 9, 28 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 196.)
 - 55а. Г. Я. Пикус, Укр. физ. ж. 3, 329 (1958).
 56. T. Imai, I. Mizushima, J. Phys. Soc. Japan 9, 1032 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 206.)
 57. T. Imai, N. Shibata, J. Phys. Soc. Japan 9, 1034 (1954). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 208.)
 58. J. Woods, D. A. Wright, Br. J. Appl. Phys. 4, 56 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 174.)
 59. D. A. Wright, J. Woods, Proc. Phys. Soc. 66, 1073 (1953). (Русский перевод ЭТ-1, стр. 185.)
 60. D. Campbell, W. Shepherd, J. Appl. Phys. 34, 2473 (1963).
 61. R. L. Sroull, Phys. Rev. 67, 166 (1945).
 62. R. M. Matheson, L. S. Nergaard, J. Appl. Phys. 23, 867 (1952).
 63. H. Jacobs, J. Appl. Phys. 17, 596 (1946).
 64. Э. М. Шер, Кандидатская диссертация, ИПАН СССР, 1967.
 65. Н. Д. Моргулис, Я. П. Зипгерман, ДАН СССР 81, 783 (1951).
 66. Н. Д. Моргулис, Сб., посвященный 70-летию А. Ф. Иоффе, М., 1950, стр. 146.
 67. И. Н. Петров, Кандидатская диссертация, ИПАН СССР, 1968.
 68. И. Н. Петров, О. В. Сорокин, РЭ (в печати).
 69. Б. Я. Мойжес, Э. М. Шер, Тезисы XIII Всесоюзн. конференц. по эмиссионной электронике, Москва, 1968.
-

Борис Яковлевич Мойжес

Физические процессы в оксидном катоде

М., 1968 г., 480 стр. с илл.

(Серия: «Физика полупроводников
и полупроводниковых приборов»)

Редактор *Е. Б. Кузнецова*

Техн. редактор *И. Ш. Аксельрод*

Корректор *О. А. Бутцова*

Сдано в набор 4/IV 1968 г. Подписано к печати 10/X 1968 г.

Бумага 84 × 108/32. Физ. печ. л. 15. Условн. печ. л. 25,2.

Уч.-изд. л. 23,94. Тираж 5000 экз. Т-14833

Цена книги 1 р. 71 к.

Заказ 374

Издательство «Наука»

Главная редакция
физико-математической литературы
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

2-я типография изд-ва «Наука».
Москва, Шубинский пер., д. 10