

關於氧化物陰極的研究

Н. А. 布利斯庫諾夫講

清华大学無線电系电真空器件教研組譯

志 强

高等教育出版社

关於氧化物膜的研究

中国科学院金属研究所

中国科学院金属研究所 金属腐蚀研究室

1957年

中国科学院图书馆



关于氧化物陰極的研究

И. А. 布利斯庫諾夫講

清华大学無線电系电真空器件教研組譯

高等教育出版社

目 录

在二極管中各种氧化物陰極的研究方法及其結果

§ 1. 引言	1
✓ § 2. 氧化物陰極的物理化学性質和能級圖	2
§ 3. 氧化物塗層的蒸發	6
§ 4. 氧化物陰極的中毒	7
§ 5. 中間層的性質及其对电真空器件工作的影响	9
§ 6. 基金屬中的雜質对氧化物陰極性質的影响	11
§ 7. 實驗二極管及其制造工艺	16
§ 8. 电子管排气和老練时陰極的激活特性	21
§ 9. 二極管的静态測試	24
§ 10. 二極管的脉冲測試	28
§ 11. 在脉冲持續時間內發射的下降	34
§ 12. 低頻噪声	37
§ 13. 陰極的温度	40
§ 14. 三元碳酸鹽陰極及塗層厚度不同的陰極的研究	42
§ 15. 关于在塗層中具有激活剂的氧化物陰極的研究	46
§ 16. 有关研究电子管寿命的問題	49
参考文献	50

測量制成管小离子电流的改良方法及其結果

§ 1. 引言	54
§ 2. 測量制成管中小离子电流的綫路及工作原理	54
§ 3. 灵敏度的極限和綫路的缺点	57
§ 4. 實驗的結果	62

制成管中氧化物陰極中間層电阻測量及其結果的摘要

§ 1. 引言	66
§ 2. 中間層發生的原因及其性質	67
§ 3. 中間層对电子管电參量及使用数据的影响	68
§ 4. 測量制成管氧化物陰極中間層电阻的方法和綫路	70
§ 5. 誤差来源的分析和避免誤差的方法	75
§ 6. 氧化物陰極中間層电阻測量的結果	77
§ 7. 結論	82
参考文献	82

附录.....	82
---------	----

热电子发射体研究方面的新成就

§ 1. 引言	84
§ 2. I 型阴极	84
§ 3. 氧化钨阴极	95
§ 4. 可作为热电子发射体的硫化钨及一些耐熔的化合物	106
§ 5. 硼化物阳极	110
§ 6. 敷银钨阴极	118
§ 7. 渗入式氧化物阴极	120
§ 8. 空阴极	122
§ 9. 新式扩散式阴极	127
参考文献	129

超声波及其在电真空器件生产工艺中的应用

§ 1. 超声波及获得超声波的方法	132
§ 2. 利用压电发生器清洗处理电真空器件的零件	136
参考文献	145

在二極管中各种氧化物陰極的 研究方法及其結果

§ 1. 引言

由于电真空器件的广泛發展，現代电子学能够解决無数复杂的和各种各样的問題。

苏联对工程电子学是非常重視的，这完全符合于工程电子学在苏共二十次代表大会決議所規定的宏偉的共产主义建設綱領中和在社会主义工業中所起的重要作用。

目前，电真空器件在工業中、實驗室中、国民經济和現代物理的各部門中以及凡是要用到無綫电技术的地方，都得到了最广泛的应用。电子管应用在各种不同的条件下和設備中，例如，在計算分析机中要用到数以千計的电子管，又例如，在長途電話的中繼放大器中也要用到电子管。它們要求电子管工作可靠，寿命長，無需專門的維護。因此，必須提高大量生产的电子管的質量。

对大多数大量生产的电子管都有一个共同的和基本的要求，即电子管的寿命要長。除了各种原因(主要是机械原因)外(因为机械原因是使电子管損坏的最常見的一个原因，常常使电子管在寿命期終了前很早就坏了)，电子管的寿命就主要决定于陰極的可靠性了。由此可見，制成長寿命的氧化物陰極有着何等重大的軍事和經濟价值，因为在大多数的电真空器件中，氧化物陰極几乎是唯一用得最广的热陰極。

关于氧化物陰極电子管寿命的研究已有很多年了，但在文献中却發表得很少。近来所發表的，各研究者所得到的实验数据常常差別很大，并且互相矛盾。这是因为無論是在电子管中或氧化

物陰極中所發生的过程都是非常复杂的、多样的和不稳定的。

弄清楚这些原因及其对氧化物陰極和整个电子管寿命的影响,是现代应用物理中最困难的問題,而很多电真空器件,特别是連續工作达 5000~10000 小时的电子管的进一步的發展和完善有賴于这些問題的解决。

如果能基本上解决了下面的三个主要問題,就不难做出長寿的电子管了。

第一个問題是,工厂必須学会严格地檢查材料和电子管的复杂的制造过程。也必須弄清楚,工艺过程中这样或那样的偏差对电子管的寿命和电参量有什么影响。在互換零件时,电子管的参量应在給定的零散範圍內。很久以前就証实了,工艺条件的微小的变化就可能引起陰極特性的显著变化,使不能得到原来的結果。能够做到这样的檢查和弄清楚限制电子管寿命的一切因素,当然就可以提高电子管的寿命。

第二个問題是:制造新的,更有效的,更稳定的和更長寿的氧化物陰極,以用在各种不同的特殊的条件下和工作情况下。

最后,第三个問題是:做出更完善的和專門的設備,以檢查制造工艺及陰極和整个电子管(包括实验器件)的質量。

这些問題都是非常复杂的,是密切地联系在一起的。因此,为了順利地解决这些問題,当然要消耗有一定数量的物質,同时也必須吸收各种專長的科学家和工程师——物理家、化学家、無線电專家等,来参加这一工作。

§ 2. 氧化物陰極的物理化学性質和能級圖

氧化物陰極是由基金屬和复盖于其表面上的一層鹼土金屬(鋇,鋇,有时也含有鈣)的碳酸鹽構成的。將碳酸鋇(BaCO_3)和碳酸鋇(SrCO_3)結晶做成悬浮液,其中加入少量的某种粘合剂,然后用不同的方法复在基金屬的表面上。随后將陰極裝入电子管中,

加热到 1400°K , 碳酸鹽就变成相应的氧化物, 而放出的气体, 其中也包括碳酸气, 則被抽出管外。

氧化物塗層是复合氧化物 (BaO , SrO) 微晶的多孔机构(疏松度为 40%—80%), 塗層厚度为 20—100 微米(对于接收放大管), 晶粒大小为 1—10 微米。順便指出, 还没有找到对于長寿命管的陰極的最佳的結構, 塗層的厚度, 結晶的形狀和大小。这一切都是和碳酸鹽的复塗和沉积的方法有关的, 在一定程度上也和管中陰極的处理有关。激活后, 塗層就获得了大的热电子發射性能。激活就是在支取發射电流的条件下, 將氧化物陰極加热到大約为 1300°K 。由于进行了激活, 金屬鉍就被还原, 同时渗透到氧化物塗層中去。

还原金屬鉍是依靠氧化物塗層和基金屬中的雜質或在陰極加热时所放出的气体(主要是 CO) 間的化学作用而完成的。除了这种化学反应以外, 金屬鉍的形成是由于当电流通过塗層时氧化物产生了电解作用或由于外界离子轟击和热分解的作用。但后二种过程的作用很小。由于在陰極的激活过程中, 在氧化物塗層中产生了自由鉍, 陰極就由介質变成半导体。

在圖 1 a 上画出了氧化物陰極的大概的能級圖。

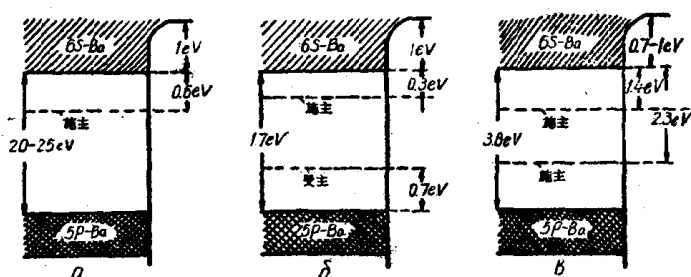


圖 1

圖 1 a 中導帶 ($6\text{S}-\text{Ba}$) 的下綫位于基態能帶 ($5\text{P}-\text{Ba}$) 上, 能級間隔为 20—25 电子伏特 (3e)。雜質(剩余鉍原子)能級位于 BaO 晶格的相应能帶之下, 对導帶而言它是施

主。对于激活良好的陰極，导帶的下綫和施主能級間的能級間隔約为 0.63e。由于能級間隔不大，故当温度升高时，雜質能級上的部分电子就有可能被激發到沒有充滿的 6S—Ba 导帶中去，从这里电子就可能克服表面的位能壁壘而發射到真空中去。

前面，我們將氧化物陰極的能級模型看成施主半导体，但这种能級模型并不足以解釋一系列的實驗結果。通过在較大的湿度范围和不同的激活程度下对氧化物陰極性質的研究，証明氧化物陰極的导电不仅是电子型的，而且也有空穴型的(文献1,2)。这些實驗的資料迫使人們重新考虑关于氧化物陰極导电的問題并建立新的能級圖。

在新的(文献3)能級模型(圖16)中假定，在鹼土金屬氧化物的結晶中非但有作为施主的剩余的鋇原子，同时也有受主空位。受主空位的性質和氧化物陰極中的剩余氧气(文献4)有关。

在理解氧化物的物理过程方面，新的能級模型是前进了一步，尽管模型的某些情况还不是完全有根据的，而且也是簡化了的(受主数不变等)。此外，对于在氧化鋇結晶中光的吸收和光电导的研究(文献5,6)指出，导帶下綫和施主能級間的能級間隔以及受主和滿帶上綫間的間隔和圖16上所給出的数值并不一致。

在圖16上給出了修正了的，激活状态下氧化物陰極的能級模型。这是在热动态平衡的情况下，即沒有电流通过时的能級圖。認為除了有二个施主能級外，还有和基态能帶的上綫靠得“非常”的受主能級。在激活良好的陰極中，在受主能級中充滿了来自主能級的电子。

目前还没有理由証实，在真实的，甚至是單晶的氧化物陰極只有二个不連續的雜質能級，而不是整个的雜質能譜。所有這都使得氧化物陰極中的过程和現象的分析繁雜了。因此，在完全研究清楚前，必須以謹慎的态度来建立氧化物陰極圖，否則就太一般化了。

在圖16上所画的模型只能用来解說热动态平衡时的情况，而不能用来解釋当有电流通过时的情况，因为它不能解釋氧化物陰極中的一系列的反常現象(假的波茨曼，蕭特基的温度，脉冲持續过程中發射的减少等)。为了解釋这些現象，曾提出(文献7)，关于电流通过陰極时，由于产生了电解作用，靠近陰極發射表面处施主数就减少了的假說。

很多結果都証实了这一假說的正确性，它的基本概念可以簡短地归納如下：

1. 氧化物陰極是雜質型半导体。
2. 施主能移动，能参加电解和滲透作用。
3. 在沒有电流时，施主均匀分布在氧化物陰極中。这种情况相当于圖16上的能級圖。

4. 在电流通过时，由于产生了电解和在氧化物塗層中形成了电場，施主就向陰極的基金屬运动，这样靠近陰極的發射表面由于施主的减少就形成缺乏施主的表層。我們認為这表層是电子性的与純BaO—SrO的性質相近。表層的厚度随着从陰極支取电流的增加而增加。

5. 施主不会滲透到基金屬中去。

6. 在平衡状态下，当电流稳定时，施主的电解和反方向的滲透作用互相抵消。

用这种假說来解釋上面所提到的氧化物陰極中的反常現象时結論如下：

1. 費密能級的地位是通过的电流的函数。由此可得出假的波茨曼，蕭特基的温度。
2. 当氧化物陰極工作在脉冲情况下时，在脉冲过程中施主数發生变化。若是脉冲的持續時間够長，在脉冲过程中电流下降的原因在脉冲电流小时主要是由于形成缺乏施主以致陰極电阻增加之故。如果脉冲电流很大，即接近于

陰極处于平衡状态的發射电流極限，則主要是由于缺乏施主的表層中电子密度的减少以致逸出功由增加之故。脉冲后的恢复是由于施主滲透到表層中的結果。如果脉冲頻率高，則在下一个脉冲开始前滲透过程可能尚未完成，則可能达到的电流的最大值就成为脉冲工作比的函数。

3. 缺乏施主的表層中的电位梯度可能相当大，足以引起击穿，这种击穿是以火花形式表現出来的(称为表面火花現象)。

4. 当然，施主的迁移率决定于陰極的温度。这样，基本的反常現象应出現在較高的陰極温度时，而不是在較低的温度时，因为温度較低时，施主凝結在結晶晶格的内部。

5. 缺乏施主的表層是很薄的。因此，当塗層的厚度超过 10^{-2} 毫米时，陰極的性态和塗層的厚度無關。

§ 3. 氧化物塗層的蒸發

在陰極激活时及其長時間的工作过程中，氧化物塗層的蒸發对电子管的寿命有着严重的影响。

首先，蒸發出来的东西掉到器件的電極上后会改变電極的物理化学性質和微觀的几何表面。在寿命过程中，電極的接触和發射特性的改变会引起电子管很多参量的波动和零散，有时甚至經過数十或数百小时的工作后，电子管的参量就降低到額定值以下了。其次，如果沒有其他影响电子管寿命的原因，則电子管的極限寿命仅决定于氧化物塗層及其活性金屬成分 Ba 的消耗。

用放射性同位素方法(文献8,9)对鋇和鋇的氧化物(二元礦鹽)的蒸發速度进行了量測，結果指出，这些物質的相对的蒸發度和理論上預先得到的数据(文献9)一致，并且随着温度的按指数定律增加。

实验証明(文献10)，BaO 的蒸發最快，因此在表面 BaO 的含量就不足了。表面層中 BaO 和金屬鋇(氧化

原书缺页

原书缺页

原书缺页

原书缺页

于化学反应而引成的阻擋層的有害作用还表現在它的反滲透特性方面。这种中間層形成了壁壘，阻碍激活雜質滲透到氧化物塗層中去，因而減小了在氧化物陰極工作过程中不断地化学还原鋇的可能性。

很多研究工作（查廖夫B.M教授等）証明了，对于工作在支取电流很大的，無論是連續工作或脉冲工作下的氧化物陰極說來，純鎳（99.99%）是基金屬最好的材料。基金屬為純鎳的陰極沒有中間層，但对于各种形式的中毒非常敏感。因此在使用这样的陰極时，必須最大限度地減少陰極中毒的可能性。这只要仔細地加工电子管的零件，改善管內的真空度等即可以做到。这种陰極的另一严重缺点是激活非常困难。为了將陰極激活，必須为电子管訂出特殊的排气和老練規範，而在大量生产的条件下，此种特殊的規範在大多数情况下是不能适用的。由于这些缺点，基金屬為純鎳的陰極只用在为数有限的几种类型，結構比較簡單的电真空器件

造基金屬為純鎳的氧化物陰極的不便和使用含硅鎳陰極的部分地被克服了。克服的方法是，在基金屬中加入各种不
剂，利用此种还原剂能很好地从鋇的氧化物中还原出自
形成电阻大的中間層。

基金屬中的雜質对氧化物陰極性質的影响

基金屬的各种雜質对陰極在激活过程中或在寿命过
影响，是氧化物陰極物理中的复杂的和現实的
这一問題，必須进行全面的 research。在这方面
够为大量生产的氧化物陰極制造出更为有
含硅鎳基金屬。

連續工作的氧化物陰極鎳基金屬的激
金屬中扩散到氧化物塗層中去的速