

261038

極陰氧化物

第二卷

G. 赫孟, S. 華庚納著

商務印書館

41

5061

627/441

T.2

261038

5061
627/441
712

氧化 物 阴 极

第 二 卷

G. 赫 孟, S. 华 庚 納 著
沈 庆 垓 譯

商 务 印 书 馆

1959年·北京

本书是根据英国 Chapman and Hall Ltd. 出版的“氧化物阴极”(The Oxide-Coated Cathode)第二卷 1951 年版译出的。英文本系由德文原本译成, 德文原本的著者是赫孟 (G. Herrmann) 和华庚纳 (S. Wagener), 英文译本的译者是华庚纳。本书第一卷论述氧化物阴极的制造技术, 已由我馆于 1956 年出版。第二卷讲解有关的物理现象。

本书可供电子管制造技术工作者及研究工作者阅读, 亦可作为电子管制造、电气真空等专业以及物理系电子学方面的参考用书。

氧化物阴极

第二卷

G. 赫孟 S. 华庚纳著 沈庆媛译

商务印书馆出版

北京东单布胡同 10 号

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 107 号)

新华书店总经售

上海市印刷三厂印刷

统一书号: 1301·196

1959 年 11 月初版

开本 850×1168 1/32

1959 年 11 月上海第 1 次印刷

字数 259,000

印张 10 11/16

印数 1—3,500

定价: (10)1.60 元

第二卷序

氧化物阴極的理論基础，必然要比純金屬阴極的寬广得多。这是因为，氧化物阴極是一种离子固体，研究它的电子發射机理时，必須同时考虑到其中的导电現象和扩散現象。因此，我們在这里对氧化物阴極的理論作專門的探討，是完全合理的。

当作者們开始著述本書时，原来以为，本書的內容可以局限于氧化物阴極的實驗工作和理論解釋的討論。然而，不久就認識到，对于必須用到的基本原理的某些部分，并不能假定每一位讀者都已深切了解。关于这些基本原理的新近論著，可以信靠的为数不多，何况还有不少爭持未決的論点需要澄清。因此，本書的題材必須包括这些基本原理的討論，这部分內容，包括在“热电子發射”和“离子固体中的現象”这两章中。此外，对于电子發射体的逸出功的量測法，也另立專章論述。因为这些基本概念几乎占据了一半的篇幅，所以我們选用了“金屬和半导体的热电子發射，”作为本卷的副題。

对热电子發射作一般性的討論时，必須在两种可能的处理方法之間选取其一：用热力学法，还是用統計法？我們認為，同时采用两种方法，或者在不同的章节中交替采用两种方法，都行不通。我們选用了統計法，因为这种方法，能够使我們对發射电子的情况获得清楚的概念。可是，我們决不能因此而認為，热力学法完全不适用。如所周知，热力学法是有其优点的，它所得出的結果，具有比較普遍的意义。

討論氧化物阴極的机理时，必須采用某一种模型。最近十五

年来提出的所謂“半导体模型”，看来是比较合适的。我們試圖証明，这个模型为进一步的研究工作奠定了可靠的基础。本書中对这个问题專辟一章。在这一章中，凡是比较次要的現象，例如，基金屬和殘余气体的影响，都有意識地忽略不提。所謂“次要”，仅仅是指它們和發射机理的关系而言，并不是指它們在实用上的重要性。事实上，人們已經深切体会到，正是这些現象，阻碍着氧化物阴極的实际应用。因此，在本書的最后两章中，对这些現象作了詳尽的討論。

由于已經完成的研究工作浩如烟海，而且其中不少的結果并不完全一致，因之选取資料的接触面必須相当广泛才行。我們認為，对每一件已經發表的有关氧化物阴極的著作，都有必要加以討論，或者至少要提一提。希望这样的做法，不但对于初入門的新手，而且对于在这領域中工作多年的人士，都有裨益。本書所援引的文献，到1950年初为止。

本書中一般采用的單位，是乔吉的合理化米-公斤-秒單位(米，公斤，和秒，以及相应的电学單位：安培，伏特等等)。仅仅在少数情况中，例如，在使用密度时，我們認為，采用这些單位并不合适。(質量的)密度，按照通常的慣例，用“克/立方厘米”表示，电流密度用“安培/平方厘米”表示，而电子密度一般是指在1立方厘米的單位体积內而言。凡是在采用其他單位的地方，都已——加以表明。

G. 赫 孟

S. 华庚納

1951年1月

符号和常数

A, A_0	發射方程式中的常数	N	单位体积內的电子数
A_w	原子量	P	功率
B	常数	P_H	加热功率
C	普适常数, $C = \frac{2\pi mk}{h^2}$	P_{cool}	冷却功率
D	扩散常数	Q	热量
D_e	电子透射系数	R	电阻
E	能量	R_c	塗層电阻
E	电场强度	S	表面积
F	表示一个函数	S_t	阴極全面积
F	力	S_c	塗層面积
G	占据同一个能级的电子数 (容占額)	S_e	發射面积
H	霍耳常数	T	温度(°K)
H	磁场强度	T_a	真正温度
I	电流	T_b	明亮温度
I_e	發射电流	U	接触位差
I_{ph}	光电流	V	电位, 电压
I_r	減速場电流	W	阴極效率
I_s	飽和电流	X, Y	空間的点
I_{sp}	空間电荷电流	Z	原子序数
I^*	峰电流	a	电导率公式中的常数
J	积分	b	加速度
K	常数	c	濃度
L	阿伏伽特罗常数	c	光速
M	分子量	d	阴極与阳極的間隔, 或点陣 常数
M	偶極矩		

d_0	氧化層厚度				率公式中, 从实验求得的指
e	电子电荷				数值
e_1	总辐射率	γ			无序度
e_λ	光谱辐射率	δ			密度
f	函数	ε			介电常数
h	热膨胀系数	ε_0			真空的介电常数
h	普朗克常数	ζ			费密分布定律中的极限能量
j	电流密度				(费密能级)
k	常数	η			每一原子中自由电子的数量
k	波耳兹曼常数	θ			价
l	长度	κ			电导率
m	质量	κ_1			离子电导率
m	电子质量	λ			波长
n	原子, 离子等的数量	μ_0			真空的磁导率
n_0	电子折射系数	ν			频率
p	压力	ξ			电离电位
p_1	动量坐标	ξ^*			电子亲和能
q	截面	ρ			空间电荷密度
q_1	位置坐标	σ			半导体的干涉能级
r	原子或离子的半径	τ			表面的总位置
s	单位面积上原子或离子的数	ϕ			内逸出功
	量	χ			导带下限
t	时间	ψ			外逸出功
u	迁移率	ω			射出电子离开表面以后的平
u_1	离子迁移率				均能量
v	速度				
x	特殊的位置坐标	Δ			表示差值
y		Γ			扩散和离子导电的激活能
z		θ			原子膜阴极表面被吸附的原
					子或离子所复盖的分数 (被
α	极化常数				复度)
β	在指数性的发射公式和电导	Σ			无序能

E 晶体点陣中隙座面前的位壘 ϕ 吸附能 ψ 总逸出功 $\psi(ph)$ 光电逸出功

常 数

 $c=2.977 \times 10^8$ 米/秒 $e=1.602 \times 10^{-19}$ 庫 $h=6.622 \times 10^{-34}$ (瓦)(秒)² $k=1.380 \times 10^{-23}$ (瓦)(秒)/度 $m=9.107 \times 10^{-31}$ 公斤 $L=6.023 \times 10^{23}$ 分子/ M 克 $\epsilon_0=8.855 \times 10^{-12}$ (安培)(秒)/(伏特)

(米)

 $\mu_0=1.257 \times 10^{-6}$ (伏特)(秒)/(安培)

(米)

 $e/m=1.759 \times 10^{11}$ 庫/公斤 $e/k=1.161 \times 10^4$ 度/伏特 $\omega=kT/e=8.617 \times 10^{-5}T$ 电子伏特 $C=1.801 \times 10^{14}$ /(米)²(度) $A_0=120$ 安培/(厘米)²(度)²

第二卷目录

第二卷序	vi
符号和常数	viii
第一章 金屬的热电子發射	1
1. 金屬中电子能量的費密-狄拉克分布	1
2. 金屬表面的位壘	14
3. 电子逾越金屬和真空的边界	22
4. 二極管的特性	29
4-1. 伽伐尼位差和接触位差	30
4-2. 減速場电流方程式	32
4-3. 空間电荷电流方程式	36
4-4. 飽和电流方程式	45
5. 吸附的外来物对金屬电子發射的影响	49
5-1. 外来物对逸出功的影响	49
5-2. 鈉的吸附(鎢鈉阴極)	52
5-3. 鋇的吸附(鎢鋇阴極)	55
5-4. 鈦的吸附(鎢鈦阴極)	56
5-5. 氧的吸附(鎢氧阴極)	57
5-6. 几种物質的同时吸附	58
6. 近面电场及其对逸出功的影响	60
第二章 金屬逸出功的量測法	72
7. 逸出功量測工作的重要性及其基本原理	72
8. 李查生直綫法	75
9. 量热器法	81
10. 接触位差法	85
10-1. 开尔文法	86
10-2. 齐斯孟法	87
10-3. 交叉法	88

10-4. 特性曲线位移法	91
10-5. 磁场法	92
11. 光电发射或场致发射的应用	93
11-1. 光电阴极频率法	95
11-2. 遏止电位法	97
11-3. 光电直线法	97
11-4. 场致发射的应用	99
12. 逸出功的实验数据及其与温度的关系	100
第三章 离子固体中的现象	114
13. 离子固体的组成, 以及其中的点阵缺陷	114
14. 扩散	120
15. 离子导电	124
16. 电子导电	128
17. 盈余半导体中电子的能量分布, 以及电导率与温度的关系	136
第四章 处在平衡状态的激活氧化层的发射机理	159
18. 氧化层的实验详情和物理常数	159
19. 作为盈余半导体的氧化层	166
19-1. 有盈余银存在的证明	166
19-2. 激活期间发生氧气的证明	169
19-3. 盈余银的位置	170
20. 盈余半导体的发射方程式	175
21. 逸出功量测法在氧化物阴极上的应用	185
21-1. 实验详情	185
21-2. 李查生直线法	188
21-3. 量热器法	196
21-4. 光电法	197
21-5. 接触位差法	198
21-6. 逸出功与温度的关系	203
22. 氧化层的电子电导率和内逸出功	204
23. 氧化物阴极表面的位置(外逸出功)	215
24. 牵连的现象	218
24-1. 光电发射	218
24-2. 二次发射	219
24-3. 冷光现象	221

第五章 成分不同的各种氧化層	226
25. 單純氧化物的發射	226
26. 混合氧化層的發射	230
26-1. 鹼土金屬氧化物的混合物	230
26-2. 鹼土金屬氧化物和其他金屬氧化物的混合物	241
27. 多層陰極和他激式陰極	243
27-1. 多層陰極	243
27-2. 他激式陰極	245
27-3. 对于复合陰極的結論	248
28. 氧化層成分的不均匀性对發射的影响	251
第六章 氧化層平衡状态的改变	259
29. 激活	259
29-1. 还原激活	260
29-2. 通电激活	266
29-3. 电离子轟击激活	268
30. 关于激活完全的氧化层中平衡状态如何变动的实验詳情	268
30-1. 温度改变的影响	269
30-2. 阳極电压改变的影响	270
30-3. 使平衡状态改变的过程	273
31. 氧化層表面發生的过程	276
31-1. 盈余鎔的蒸發	276
31-2. 离子發射	277
31-3. 陰極中毒	278
32. 在氧化層和基金屬的界面上發生的过程	292
33. 氧化層内部發生的过程	301
33-1. 离子导电	302
33-2. 扩散	305
34. 各种过程并發的結果,以及它們对發射和寿命的影响	306
附录 氧化物陰極發射电流的起伏現象(閃变效应)	316
参考文献	320
人名对照表	323
名詞索引	329

第一章 金屬的热电子發射

1. 金屬中电子能量的費密-狄拉克分布

关于电子發射的問題,可以用热力学法来处理,也可以用統計法来处理。序言中已經指出,在本書中,为了避免混淆起見,只預备采用其中的一种方法。我們采用了統計法,因为在处理具体的發射問題时,这种方法能够使我们對电子的行动获得比較清楚的概念。在这种方法中,假定电子的能量完全是靜电能量,并且把电位标繪法和統計微积分結合起来。应用这种方法时,一开头就用到量子論的概念,至于經典定律,仅仅在必要时,为了使理解完整起見,方才加以討論。

第一个預备討論的問題,是洁淨金屬表面的發射問題。适用于这种發射現象的定律,必須从金屬內部电子分布的情况推导出来。这样的金屬,是由彼此相同的許多原子,按照一定的几何形状排列而成。根据波尔学說,每一个原子的正核心,帶着 Z 个无电荷,周圍环繞着 Z 个电子。每一个电子都具有一定的能量,能量的多寡,随該时原子的状态而定。波尔学說的主要論点是:电子可能具有的能量,仅仅局限于若干不連續的数值。这些能量值,可以从各种原子光譜推算出来。我們可以采取一个方便的办法,用若干能級来代表这些能量,使得能級之間的距离,与对应能量之間的差值相当。圖1表示一个典型的范例。这些能級可以划分为若干小組,分別用阿拉伯数字来标志,数字1表示能量最低的一組。这些数字称为主量子数。同一組內的各个能級,用小写字母,按 $s, p,$

d, f, g 等等的次序来标志, 这些字母称为角量子数。属于同一小组的能级数量, 等于该小组的主量子数。组合的形式如下:

$1s; 2s; 2p; 3s; 3p; 3d; \text{等等}。$

随着主量子数的增大, 能级向某一上限收敛, 这一上限和光谱线系的极限相对应。如果电子的能量超过这一极限, 它就与原子分离, 于是, 这个原子就电离了。

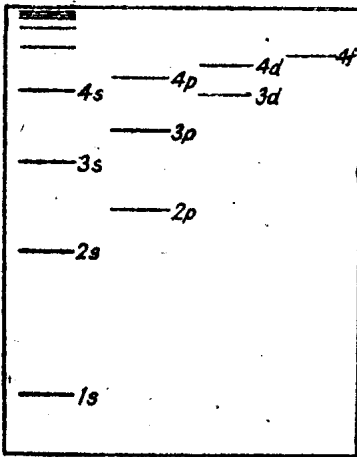


圖 1. 概略圖

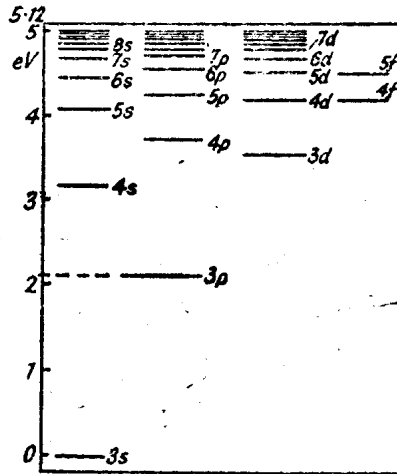


圖 2. 对鈉而言(外圍电子)

圖 1—2. 一个原子的电子能级。

实际上, 能级的绝对值还不如能级的差值那样重要。能级的差值, 决定电子从一个能级转移到另一个能级时所经历的能量变化。所以, 我们不妨采用任何一种方便的办法, 任意规定能级的绝对值。能量差值的单位, 可以用瓦秒或电子伏特, 1 电子伏特 (简称为 eV), 相当于一个电子经过 1 伏特电位差时的能量变化。一般而言, 以电子伏特为单位的能量, 将用希腊字母 ϕ, χ, ψ 等等来表示, 至于与此对应的, 以瓦秒为单位的能量, 则用字母 E_s, E_x, E_ψ 等等来表示。如果电子电荷用 e 表示, 那末,

$$E_{\phi} = e\phi$$

$$E_{\phi}(\text{瓦秒}) = 1.60 \times 10^{-19} \phi (\text{电子伏特}) \quad (1)$$

圖 2 表示鈉原子在第三組以上的能級差值, 作为一个范例, 这些差值是用电子伏特为單位的。

像这样用能級来表示电子能量的方法, 使我們对电子的能量分布能够作圖像式的表示。例如, 我們說: “某一个能級被一个电子占据”, 意思就是說: “这个电子的能量和这一能級相当”。同样, 如果我們說: “一个电子从某一个能級轉移到另一个能級”, 意思就是說: “这个电子的能量, 从相当于前一能級的数值, 变为相当于后一能級的数值”。因为这种說法簡單明了, 所以常被采用, 但是我們不要忘記它所象征的意义。

Z 个电子在各个能級之間的分布情况服从包利原理。根据包利原理, 一个孤立系(例如一个金屬原子)的每一能級, 只能容納一定数量的电子。这个数量称为容占額 G , 它与角量子数的关系如下:

角量子数	容占額 G
s	2
p	6
d	10
f	14

这样, s 态至多能被两个电子占据, p 态至多能被六个电子占据, 如此类推。容占額之所以存在, 是电子具有角动量(电子自旋)的結果。这个角动量(以及屬於电子軌道的动量)在磁場中的位置, 仅有一定的数量。这个数量就是上述的容占額 G 。

如果拿处在基态的原子来講, 这时电子具有的能量, 是最小的可能值; 于是, 根据包利原理, 对于每一个原子序数 Z , 都能求出电子在各个能級之間如何分布的一定規律。表 1 中汇列了周期表中第二列元素的分布規律。

表 1

元 素	各 个 能 級 的 电 子 数					
	1s	2s	2p	3s	3p	3d
鈉 (Na)	2	2	6	1	—	—
鎂 (Mg)	2	2	6	2	—	—
鋁 (Al)	2	2	6	2	1	—
硅 (Si)	2	2	6	2	2	—
磷 (P)	2	2	6	2	3	—
硫 (S)	2	2	6	2	4	—
氯 (Cl)	2	2	6	2	5	—
氬 (Ar)	2	2	6	2	6	—

当 N 个金屬原子 (N 的数量很大) 合并成为固体时, 它們是按照有規律的几何形状結合的, 构成所謂晶体点陣。在构成晶体点陣的过程中, 电子能量發生什么变化呢? 对于点陣系来講, 包利原理也一样适用。根据包利原理, 各个單原子中, 处在同一能級并用同一量子数表示的这許多电子, 在金屬点陣中不可能占据同一能級。因为每一能級的容占額不能大于 G , 所以結晶以前数值相同的各个能級, 在結晶以后就不再是相同的了。因此, 对于具有某一主量子数和角量子数的固体金屬能态而言, 就出現了 N 个能級, 这些能級互相靠近, 构成一条能帶, 不再像單原子中那样是一个單独的能級了。圖 3 中概略地表示了造成的情况。現在所得到的, 不再是單原子的能級圖 (參閱圖 1), 而是一幅与其对应的能帶圖, 能帶的寬度, 隨着主量子数的增大而增大。关于能帶的确实位置, 还不十分清楚, 已經知道的是, 最外層能帶的寬度和間隔的数量級是若干电子伏特。

在圖 3 中 (該圖是对鈉而言), 最高的被占能帶 ($3s$ 帶) 仅仅被电子占据了一半。这是由于鈉只有一个 $3s$ 电子, 而 $3s$ 帶的容占額 $G=2$ 。 $3s$ 帶沒有全部被占, 这一事实, 可以用来解釋鈉的导电性

能(在外加電場作用下,电子能够流动)。最容易的解釋方法,是从最高能帶全部占滿的元素着手。根据包利原理,占据每一能級的电子数量不能超过 G 。既然每一能級都已占滿,如果某一个电子从一个能級轉移到另一个能級时,必然会引起另一个电子作大小相等方向相反的能級变换。因此,电子不可能朝某一固定的方向作集体运动。所以,在一条全部占滿的能帶中,不能产生导电現象。但是,对于一条沒有全部占滿的能帶而言(例如鈉,就有这样的能帶),情况却完全不同。在 $3s$ 帶中,接近已占部分的边界的电子,可能因外加電場的作用而获得更多的能量,从而进入边界以上尚未占据的能級中。然后,騰空的能級可能被能量較低的电子占据,这些电子在同一外加電場的作用下,移入騰空的能級。这样,就發生了一定方向的电子流动,产生了电子导电現象。所以这种导电現象,只有在最高能帶尚未占滿的元素中才能發生。能帶全部占滿的元素,必然是絕緣体。

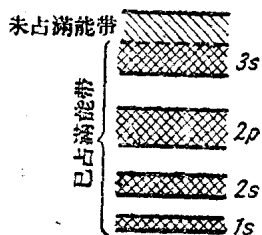


圖 3. 鈉

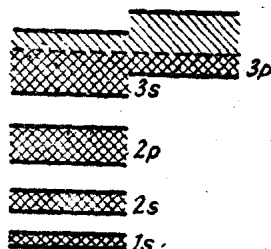


圖 4. 鎂

圖 3—4. 金屬的能帶。

如果拿周期表中鈉以下的元素(鎂)来討論,就会遇到困难。鈉原子中沒有第二个 $3s$ 电子,而在鎂原子中却有这个电子,驟然看来,似乎最高能帶将被占滿,这样,电子导电現象就不可能發生了。这一点是和事实不符的,因此,我們必須設法解釋这个矛盾。为了克服这个困难,我們假定,在这种情况下,以及其他与此类似的

情况,若干高級能帶是互相重叠的,如圖 4 所示。 $3s$ 帶的上限高于 $3p$ 帶的下限,因此,在这两条能帶中,有一系列能級的高度几乎是相等的。因为能量最小的能态总是最稳定,所以,处在基态的电子,将分别占据这两条能帶,两者最后达到的能級高度是相等的,这一最高能級在圖 3 中用虛綫表示。因此,在这两条互相重叠的能帶中,还有一部分沒有占据,这样,就有可能产生电子导电現象了。

到这里为止,我們所討論的原子,都是指处在基态(能量最小的状态)而言。这种能态仅仅在絕對温度零度时方始存在,这时,某一極限能級以下的各个能級全部都被占据。極限能級的高低,决定于电子的总数。对金屬而言,这一極限能級位于某一能帶的内部(参閱圖 3 和圖 4)。

温度不是絕對零度时,情况又是怎样呢? 这时,一部分电子获得較多的能量,从 $T=0$ 时所占的能級,轉移到較高的能級。温度升高以后,各个能級間电子分布的情况服从量子統計法的三种形式之一,这种統計法按發明人姓氏而命名,称为費密-狄拉克統計法。波耳茲曼經典統計法包括在这种統計法內,它是后者的一种特殊情况。此外,这种統計法还包涵了量子論中两条新穎的原理。第一是包利不相容原理,这在討論能級容占額时已經談过了。第二是波色和爱因斯坦的不可区别原理。根据这一原理,我們只能从能量和位置的不同来区别各个电子,但不能从每个电子本身的特征来区别它們。这样,如果有两种电子分布情况,这两者的区别,仅仅在于电子与电子間的能級对換,那末,在物理学和統計学中,这两种分布必須看作是等同的。例如,拿圖 2 中的鈉原子来講,假設有一个电子处在 $3s$ 能級,另一个电子处在 $3p$ 能級。假設又有一种与此相反的能态,这两个电子的能級互相对換了。对于这两种能态,用实验物理学的方法,是不能区别的。因此,在費密