

С. М. ФАЙНШТЕЙН и Л. И. ТАТАРИНОВА

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ЭМИТТЕРА ТРУБКИ КУБЕЦКОГО

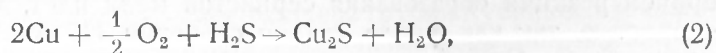
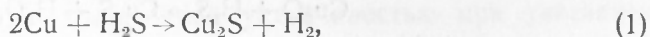
(Представлено академиком А. А. Лебедевым 30 V 1951)

Во вторично-электронной трубке системы Кубецкого в качестве поверхности, эмиттирующей вторичные электроны, используется слой, получаемый в результате взаимодействия электролитически осажденной на поверхность серебра меди с растворенным в воде сероводородом. Окончательное формирование данного эмиттера происходит в вакууме в процессе активации парами цезия. Предполагалось, что при этом образуется сложная система $\text{Cu} - \text{S} - \text{Cs}$ (¹, ²).

Применяемая в лаборатории вторично-электронных приборов Института автоматики и телемеханики методика получения вторично-электронных трубок с сурьмяно-цезиевым катодом с использованием указанного эмиттера позволяет получать трубки с общим усилением $10^4 - 10^5$ при 1000 в (³). Однако при постановке серийного изготовления этих трубок наблюдался разброс параметров и недостаточная их стабильность.

С целью выяснения причины данных явлений и дальнейшего улучшения параметров трубок было начато исследование структуры и механизма образования эмиттера. Предполагалось, что в результате взаимодействия слоя электролитической меди с растворенным в воде сероводородом получается чистая сернистая медь (¹, ²).

Образование сернистой меди может протекать по одному из следующих трех путей:



Сернение проводится при сравнительно низкой температуре (40—50°).

Изменения свободной энергии для указанных реакций, как это следует из подсчетов, соответственно равны —15,4, —67,8, —32,1 ккал, т. е. все реакции термодинамически возможны.

Для того чтобы выяснить, по какому механизму протекает в нашем случае образование эмиттера (полупроводника), мы воспользовались, по предложению акад. А. А. Лебедева, электронографическим методом анализа. Обычные химические методы анализа пленки эмиттера в нашем случае затруднены, так как толщина слоя очень мала ($\sim 10^{-5}$ см). Электронографическое изучение слоя производилось по методу отражения (⁴); съемка производилась одновременно от данного образца и стандарта MgO .

Исследуемый препарат (слой эмиттера) наносился на стеклянную пластинку по той же методике, как и в случае получения эмиттера во вторично-электронной трубке.

На первых же электронограммах, снятых с наших препаратов, было видно несколько полуколец, соответствующих отражению электронов от отдельных плоскостей кристаллической решетки.

Расшифровка электронограмм от большого числа препаратов эмиттера, приготовленных химическим путем по вышеупомянутой методике, показала, что пленка, полученная после сернения водным раствором сероводорода, представляет собою многофазную систему, состоящую из Cu_2O , Cu_2S , CuS и CuO . При этом в слое эмиттера преобладает Cu_2O .

Известно, что слой Cu_2O , активированный цезием ⁽⁵⁾, обладает также большой способностью к вторично-электронной эмиссии (σ_m достигает 12—14 при 500 эв).

В некоторых образцах эмиттера не было совсем обнаружено кристаллов Cu_2S . Многократное подтверждение вывода о наличии в слое эмиттера значительного количества Cu_2O побудило нас исследовать структуру меди, полученной электролитическим путем из нейтрального раствора CuSO_4 . Электронографическое исследование показало, что слой, полученный в результате электролиза при режиме, принятом при изготовлении вторично-электронных трубок (нейтральный раствор перекристаллизованного медного купороса, плотность тока $\sim 0,3$ а/дц²), еще до сернения покрыт тонкой пленкой закиси меди Cu_2O . Электронограммы, снятые с таких слоев, содержат лишь кольца, обусловленные отражением электронов от плоскостей решетки Cu_2O .

Возможность образования Cu_2O при электролизе нейтрального или щелочного раствора медного купороса при небольших плотностях тока известна давно ⁽⁶⁾. В этих условиях на катоде происходит взаимодействие теряющего заряд иона меди с гидроксидом ⁽⁷⁾.

Таким образом, установленный электронографическим путем факт образования в указанных выше условиях закиси меди в начальной стадии получения эмиттера не противоречит литературным данным. Иной результат получается при нанесении слоя меди испарением в вакууме. Электронограмма, снятая с образца меди, полученного испарением в вакууме, дает четкую картину диффракции электронов, присущую кубической решетке меди. Наличие пленки закисной меди (до сернения) позволяет предполагать, что образование сернистой меди в нашем случае может происходить по реакции:



причем реакция образования сернистой меди идет, вероятно, с малой скоростью, так как после стадии сернения (4 мин.) в слое остается много Cu_2O . Сушка препаратов производится путем откачки влаги форвакуумным насосом.

Обнаружение малого количества сернистой меди в эмиттере, а в отдельных препаратах даже полное отсутствие ее, было для нас несколько неожиданным результатом. Поэтому в последующих опытах была применена более надежная методика для получения пленок сернистой меди. Опыты заключались в следующем.

На монокристалл поваренной соли на воздухе наносился испарением слой серы, сверху которого далее в вакууме (в электронографе) возгонялся слой меди. Электронограмма, снятая с такого препарата, предварительно прогретого в вакууме, при температуре не выше 300°, почти полностью соответствует картине отражения электронов от плоскостей кристалла Cu_2S . В табл. 1 приведены для одного такого препарата межплоскостные расстояния, миллеровские индексы и интенсивности полуколец электронограммы. В этих опытах электронограммы

были получены как по методу прохождения, так и по методу отражения.

Таблица 1

№ п/п	Радиус в мм	Интенсивность	Cu ₂ S кубич.		Cu ₂ O межплоск. расст. в Å	Нерасшифрованные линии	L λ
			межплоск. расст. в Å	индексы hkl			
1	23,0	с.	3,22	111	3,02	2,51 2,16	74,0
2	24,4	о. о. сл.	2,79	200			73,65
3	26,5	ср. сл.					74,0
4	29,3	о. о. сл.	1,975	220	1,77	1,325	73,85
5	34,1	о. сл.					
6	37,4	о. о. с.					
7	41,6	о. о. сл.					
8	43,8	о. с.					
9	45,7	о. о. сл.	1,685	311	73,8		
10	52,7	ср. сл.	1,61	222		73,6	
11	55,6	о. сл.	1,395	400	73,55		
12	57,4	сл.	1,28	331		73,5	
13	64,5	ср. с.			1,14		422
14	68,4	ср.	1,073	333	73,4		
15	78,0	ср. сл.	0,945	531	73,7		

В табл. 1, кроме колец, отвечающих структуре кубической модификации Cu₂S, есть еще одно кольцо закиси меди — очень слабое, которое появляется не всегда, и 4 кольца очень слабой интенсивности, которые мы отождествили с ромбической модификацией Cu₂S. Кольца эти, всегда очень слабые, появляются неизменно, если пленка изготавливается описанным выше способом. Расшифровку этих колец мы не считаем вполне достоверной; вопрос требует дальнейшего исследования.

Представляло интерес исследовать стойкость приготовленной таким путем сернистой меди при нагревании на воздухе в присутствии водяных паров. С этой целью пленки Cu₂S выдерживались на воздухе при комнатной температуре несколько суток, или прогревались на воздухе (до 90°) и в паре кипящей воды около часа.

В результате всех опытов электронограммы неизменно показывали кольца Cu₂S и одно крайне слабое кольцо, которое получалось, может быть, от примесей, осевших на пленку во время обработки.

Следовательно, получающаяся вышеописанным методом пленка сернистой меди обладает достаточной устойчивостью при указанных условиях.

Обнаружение закиси меди в слое эмиттера трубки Кубецкого до его активации меняет наши представления о механизме формирования данного эмиттера, а также поясняет наблюдаемые иногда явления посветления эмиттера после вакуумной термической обработки.

Это посветление можно объяснить восстановлением меди, которое в нашем случае, т. е. при наличии в слое Cu₂O и Cu₂S, должно происходить в результате реакции:



В заключение выражаем свою признательность проф. З. Г. Пинскеру за руководство электронографическим анализом.

Институт автоматики и телемеханики
Академии наук СССР
Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Кубецкий, Изв. АН СССР, сер. физ., 8, 357 (1944). ² Т. Н. Бадикова, ЖТФ, 9, 24, 2163 (1939). ³ С. М. Файнштейн, ЖТФ, 1 (1948). ⁴ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, 1949. ⁵ А. И. Фример, ЖТФ, в. 5, 395 (1940); С. Ю. Лукьянов, Фотоэлементы, изд. АН СССР, 1948. ⁶ I. W. Meller, Compr. treat. inorg. theor. Chem., 3, 121 (1928). ⁷ А. Я. Зытнер и Н. П. Лапин, Химическое и электрохимическое окрашивание металлов, 1939.