

КАТОДНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ

Н. Д. Моргулис

1. ВВЕДЕНИЕ

Распыление металлической поверхности при её бомбардировке быстрыми положительными ионами, или катодное распыление (к. р.) было открыто Грове ещё в 1852 г. Со времени открытия к. р. его изучению было посвящено много работ в связи с тем, что это явление представляет большой интерес как с физической, так и с практической точки зрения. В самом деле, при изучении к. р. мы сталкиваемся с целым рядом интересных элементарных процессов, происходящих при взаимодействии — ударе быстрого иона о поверхность твёрдого тела. С другой стороны, изучение к. р. даёт нам возможность выяснить условия, при которых наличие этого явления можно свести к минимуму, что весьма существенно с точки зрения создания нормальных и долговечных условий работы современных активных катодов в газовом разряде в приборах типа газогрона, титратрона, некоторых газосветных лампах и т. п. Наконец, катодное распыление нашло себе значительное практическое применение в технике получения тонких металлических покрытий (зеркальные поверхности, большие сопротивления и т. д.).

Из большого количества исследований к. р. в настоящее время можно считать лишь с работами, выполненными, примерно за последние 20 лет; это связано с требованиями тщательной очистки исследуемой поверхности и наполняющего лампу газа, исследования в условиях наличия вспомогательного разряда как источника «монохроматических» ионов для распыления, более точных методов определения количества распыляемого вещества, порога распыления и т. д.

Настоящий обзор преследует цель дать представление о современном состоянии вопроса о к. р. как с точки зрения установленных к настоящему времени экспериментальных данных, так и природы этого явления. Результаты более старых исследований, более подробное изложение некоторых экспериментальных данных, техники к. р. и т. д. можно найти в обзорах ¹, которые по этому вопросу были опубликованы в прошлом. При этом экспериментальные исследования ж. р. можно разделить на две группы: исследования, произведённые

с быстрыми ионами, ставившие своей целью изучение основных закономерностей этого явления, и исследования, произведённые с медленными ионами, вблизи так называемого критического потенциала распыления v_0 , ставившие своей целью изучение условий, при которых это явление, вообще, может возникнуть; поэтому эти два случая следует рассмотреть отдельно.

II. РАСПЫЛЕНИЕ БЫСТРЫМИ ИОНАМИ

Результаты исследования к. р. быстрыми ионами, характеризовать которое будет так называемый коэффициент распыления $N = \frac{N_a}{N_p}$, т. е. количество атомов, распылённых одним ионом, в основном получены уже довольно давно. Их можно весьма коротко резюмировать следующим образом¹:

1. Величина N не зависит от времени распыления, если только свойства распыляемой поверхности при этом не меняются.

2. Величина N не зависит от плотности распыляющего катод ионного тока.

3. Величина N зависит приблизительно линейно от энергий распыляющего иона v_p (при не очень больших v_p), т. е.

$$N = A(v_p - v_0), \quad (1)$$

где v_0 — так называемая критическая энергия распыления. Некоторые отступления от (1) носят несистематический характер.

4. Величина N для металлов не зависит от температуры катода, например, в интервале до 2000° К.

5. Величина N обычно растёт с ростом массы распыляющего иона.

6. Зависимость величины N от природы металла ещё не в достаточной мере ясна; например, в атмосфере аргона металлические катоды в порядке уменьшения N располагаются следующим образом: Cd, Ag, Pb, Au, Sb, Sn, Bi, Cu, Pt, Ni, Fe, W, Zn, Si, Al, Mg.

7. Образование плёнок адсорбированных газов и химических соединений на поверхности катода влияет по-разному на распыление, а именно: распыление некоторых металлов в атмосфере водорода даёт аномалии, связанные, очевидно, с химическими процессами (образование SbH_3 и т. п.); недостаточное обезгаживание катода (Pt) приводит к уменьшению N . Образование же на поверхности оксидных плёнок приводит к значительному уменьшению N ; последнее, очевидно, и объясняет плохое распыление Al и Mg, имеющих обычно на своей поверхности стабильную оксидную плёнку, распыление которой в начальной стадии разряда приводит в дальнейшем к заметному повышению величины N .

8. При распылении в тлеющем разряде, при постепенном понижении давления p , величина N постепенно растёт вследствие уменьшения роли возвращения части распылённых атомов назад на катод при их соударениях с атомами газа; при $p < 0,1-0,01$ мм N достигает своей максимальной и уже неизменной величины, характеризующей данное явление.

9. При ударе быстрых ионов возможно распыление не только металлов, но и твёрдых диэлектриков, как, например, стекла, кальцита, кварца, фтористого шпата, каменной соли, сильвина, слюды и т. д.

После этого очень краткого резюме основных эмпирических данных о к. р., перейдём к более подробному изложению некоторых экспериментальных исследований, произведённых в последние годы, которые одновременно внесли много ясности в вопрос о природе этого явления.

Одним из основных вопросов, связанных с природой к. р., является вопрос о природе и скорости распылённых частиц. Для ответа на этот вопрос Баум¹⁶ использует принцип опытов Штерна

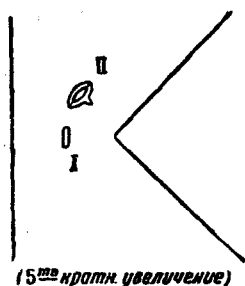


Рис. 1.

и Герлаха по расщеплению пучка атомов Ag в неоднородном магнитном поле, используя для этого частицы Ag, получаемые при катодном распылении. Схема расположения магнитов и следы пучка, распылённого Ag до (I) и после (II) включения магнитного поля, представлены на рис. 1. Получив при этом расщепление пучка, автор приходит к выводу об атомарном характере распылённых частиц, а их отклонение в магнитном поле указывает на их зарядность в разрядном пространстве. Далее, из анализа отклонения этих заряженных атомов в однородном магнитном поле, Баум обнаруживает, что в разряде с катодным падением потенциала в 2500 V,

эти атомы имеют скорости порядка 570 м/сек; для сравнения укажем, что при температуре плавления Ag, равной 1234°K, тепловая скорость атомов Ag равна 534 м/сек.

Следующая группа опытов использует для этой же цели свечение прикатодной части разряда, где часто наблюдается свечение атомов материала катода. На это обратил внимание Гиппель¹¹, который спектроскопически обнаружил, что при разряде с катодами из Cd, Zn и Ag здесь наблюдается свечение этих элементов; отсюда Гиппель сделал вывод, что распыляемые частицы имеют атомную структуру и что они возбуждаются и ионизируются уже в разрядном пространстве. Из относительной интенсивности этого свечения он далее попытался оценить упругость паров распыляемых атомов вблизи катода. Впоследствии Майер³¹, при бомбардировке поверхности Pt, покрытой плёнкой Na, ионами Na и K, обнаружил, что на катоде появляется характерное свечение Na, распространяющееся на некотором

расстояние d ; например, для ионов Na с $v_p = 600$ V оказалось, что $d = 4 \cdot 10^{-2}$ см. Принимая, что это излучение связано с излучением нейтрализации распылённых с поверхности возбуждённых атомов Na, и что для полного высвечивания необходимо время порядка 10^{-7} сек, автор получает, что скорость распыляемых атомов равна $4 \cdot 10^{-2} / 10^{-7} = 4 \cdot 10^5$ см/сек; этой скорости соответствует температура в распыляемом элементе поверхности порядка $30\,000^\circ$ K. Наконец, Шпорн⁶², при использовании уточнённого метода Майера, нашёл, что, при распылении в O_2 , средние энергии распыляемых атомов равны: для Li — 6,9 eV, для Na — 4,5 eV и для Mg — 7,0 eV; эти значения оказались мало зависящими от природы распыляющих ионов (O_2 , He и Ag) и их энергии и давления газа в широких пределах. Из этих же опытов следует, что при $v_p = 2000$ V, на 500 ударяющих о катод ионов приходится лишь один распылённый атом Na в возбуждённом состоянии.

В интересных опытах Зоммермейера⁴⁷ было обнаружено, что при распылении иодистого калия ионами Ag с энергией $v_p = 10\text{—}15$ kV, происходит одновременно и его диссоциация ($KJ + Q \rightarrow K^+ + J^-$); один из продуктов диссоциации KJ, помещённого в H (рис. 2) — ионы K^+ — собирались на холодной нити w . Если после некоторого времени распыления мгновенно накаливать нить w , то, по баллистическому отбросу включённого в её цепь гальванометра, можно определить количество сидевших на ней атомов K, которые благодаря явлениям термической ионизации ($v_i < \varphi$) улетают с нити в виде ионов. Находя количество распылённого KJ по уменьшению веса и количество получаемых при этом ионов K^+ указанным выше путём, можно найти степень диссоциации KJ в условиях распыления — x ; при этом оказалось, что $x \approx 10^{-4}$, откуда следует, что эффективная температура в распылённом элементе была порядка 3000° K.

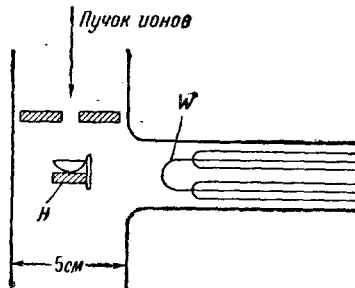


Рис. 2.

В связи с вопросом о природе к. р. (см. ниже), многие авторы пытались установить какую-либо связь между коэффициентом распыления N и физическими параметрами распыляемого катода. Нужно указать, что к подобным попыткам следует относиться с большой осторожностью, ибо нам неизвестны фактические значения этих параметров (например, коэффициента теплопроводности, теплоёмкости и т. д.) в реальных условиях распыления, а использовать их обычные значения не всегда представляется возможным. Однако, по этому поводу можно всё же отметить следующие интересные факты: относительные значения N для некоторых металлов и диэлектриков, в одинаковых условиях распыления, весьма мало отличаются друг от

друга как, например, для Ag и AgCl⁴⁷; из этого, в частности, следует сделать весьма важный вывод, что отвод энергии от места удара иона о поверхность катода происходит без участия электронов проводимости (см. ниже). Затем в случае распыления монокристалла Вi было обнаружено, что величина коэффициента распыления N делается анизотропной, завися, в частности, от направления осей теплопроводности так, что N растёт с уменьшением последней¹⁷. Кстати, в связи с последним, можно отметить, что при распылении обычной поликристаллической поверхности, она быстро приобретает весьма неоднородный характер, что, например, ясно видно из рассмотрения её микрофотографии^{16, 24, 71}. Здесь же можно отметить попытки наблюдения к. р. при помощи электронного микроскопа, которые, пока, не дали нам никаких особенно интересных результатов.

Роль природы газа, ионы которого производят распыление, до сих пор ещё не совсем ясна. Казалось бы, как это в первом приближении подтверждают опыты^{7, 12}, что с увеличением массы распыляющего иона должен расти и коэффициент распыления N , ибо при этом растёт коэффициент аккомодации a , следовательно, и передаваемая ионом поверхности доля энергии. Однако, в этом отношении дело обстоит несколько сложнее, что видно из следующих экспериментальных фактов. При распылении поверхности Мо ионами и метастабильными атомами гелия с энергией в 800 В²¹, коэффициент распыления N в первом случае оказался больше, чем во втором. Параллельно этому экспериментальному факту следует отметить также и другой, показавший, что при сопоставлении распыления поверхности металлическими ионами Hg, K и Na с ионами инертных газов с той же примерно массой⁷, величина N в первом случае оказалась меньше, чем во втором. Оба эти факта не могут быть связаны ни с ролью заряда, ни с дополнительным влиянием энергии нейтрализации иона $v_n = v_i - \varphi$, которая для атомов инертных газов значительно больше, чем для атомов указанных металлов, равно как не может быть использована для распыления металлов кинетическая энергия электронов^{25, 38}; последнее связано с тем, что оба эти вида энергии могут передаваться лишь электронному газу металла, а не его решётке^{47, 57} (см. ниже), вызывая при этом эмиссию вторичных электронов.

Весьма интересные данные были получены при исследовании структуры и свойства осадка металла, получаемого при к. р. на соответственно помещённом экране. Довольно давно рядом исследователей^{16, 20} было установлено, что структура осадка, получаемого от распыляемого катода на подобном экране, весьма близко похожа на структуру, получаемую без разряда, за счёт чистого испарения при накале этого же катода до высокой температуры в этой же лампе. Однако, наиболее убедительные данные были получены Зеелигером и Зоммермейером³⁹, которые поставили себе задачу, используя

этот метод, выяснить, какая из двух теорий к. р. — импульсная или термическая (см. ниже) — ближе к действительности. Они исследовали осадок, который получается на экране, находящемся от катода на расстоянии меньшем, чем длина свободного пробега, при распылении ионами Ag при $U_p = 10-15$ kV. На рис. 3 представлена схема их опытов: распыляемый катод О окружён слюдяным экраном А; исследуется распределение плотности осадка на этом экране. При этом оказалось, что если катодом является жидкий гелий с зеркальной поверхностью (имеющий очень небольшую упругость паров), или матовый и полированный твёрдый Ag, то, независимо от угла падения ($\leq 45^\circ$) пучка ионов, осадок на экране всегда распределяется в соответствии с законом косинуса. Для дополнительной проверки этого факта, на место катода помещалась ртуть, термическое испарение которой дало такой же характер распределения осадка. В другом опыте, где катод из Ag образовывал часть слюдяного цилиндрического экрана, оказалось, что, в соответствии с законом косинуса, плотность осадка по периферии экрана была постоянна. Эти опыты с большой убедительностью говорят в пользу близкого соответствия между явлениями распыления и термического испарения, хотя само распыление от температуры катода практически не зависит ⁴⁶.

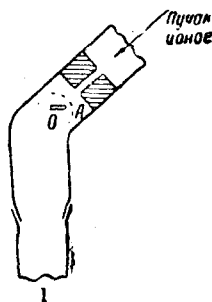


Рис. 3.

Нужно также отметить, что имеются указания на то, что осаждение на экране осадка, например из Cd, происходит при распылении с несколько большей лёгкостью, чем при термическом испарении ^{33, 34}, так как в первом случае осаждение идёт при любых плотностях осаждающегося вещества со скоростью, не зависящей от температуры экрана. Одновременно, атомы, осаждённые катодным распылением на поверхности стекла, обнаруживают способность к поверхностной миграции ^{34, 63}, подобно случаю осаждения при испарении.

Перейдём теперь к рассмотрению некоторых других, связанных с к. р., вопросов.

Уже давно известно, что поверхности Al и Mg, покрытые оксидной плёнкой, распыляются значительно хуже, нежели в случае, если их поверхность является чистой, например, коэффициент распыления поверхности MgO составляет примерно 40% значения этого коэффициента для чистого Mg ⁵⁰. Для объяснения этого явления было предположено, что одновременно с распылением MgO, Al₂O₃ и т. п., происходит их диссоциация ($MgO \rightarrow Mg^{++} + O^{--}$), причём электрическое поле вблизи катода возвращает положительные ионы металла обратно на катод. Попытка проверки этой гипотезы ^{50, 55}, путём создания вблизи катода дополнительного электрического поля при помощи специальных сеток, не привела к положительному резуль-

тату. Тогда был поставлен следующий опыт: часть поверхности катода из MgO покрывалась листочком слюды; если благодаря действию встречного поля ионы Mg^{++} возвращаются обратно на катод, то, в связи с рассеянием при соударениях с атомами газа в лампе, не исключено, что часть ионов Mg^{++} попадёт на края этого листочка; однако, опыт не обнаружил здесь следов Mg . Таким образом, вопрос о причине плохого распыления этих поверхностей остаётся открытым.

Не безинтересным представляется вопрос относительно энергетического коэффициента полезного действия к. р., т. е.

$$\eta = \frac{NL}{ev_p}.$$

Эта величина бывает вообще довольно мала ^{22, 63}, например, при $v_p = 500 \text{ V}$ для систем: $\text{Ni} - \text{Ar}$ $\eta = 1,1\%$, $\text{Ag} - \text{Ar}$ $\eta = 0,9\%$ и т. д.

В заключение остановимся коротко на вопросе о размерах той эффективной области катода, из которой могут вылетать атомы при к. р. Первые данные по этому вопросу мы имеем в работе Коллера ⁴⁵, который при исследовании распыления торированного вольфрама Th-W в парах Hg , обнаружил, что величина N сильно растёт при повышении температуры катода, в пределах $300 - 1300^\circ \text{K}$. Автор объясняет это естественным предположением (подтверждающимся при использовании других методов исследования), что при 300°K катод покрыт плёнкой ртутных паров, которая предохраняет плёнку тория от непосредственного удара ионов; однако, наличие всё же заметного распыления даже при 300°K показывает, что при к. р. происходит эмиссия атомов не только из самого поверхностного, но также и из под ним лежащего слоя. Подобные же данные были затем получены и при бомбардировке торированного катода, находящегося в парах цезия, ионами цезия же ⁷⁰, где дополнительно оказалось, что «защитное» влияние наружной плёнки тем больше, чем энергия распыляющих ионов меньше: если, например, сопоставить величины N для Th-W катода при температуре 1200°K (защитная адсорбированная плёнка Cs отсутствует) и при 300°K (адсорбированная плёнка Cs присутствует), то оказывается, что при $v_p = 100 \text{ V}$ отношение $\frac{N(1200)}{N(300)} \approx 3,3$, в то время как при $v_p = 200 \text{ V}$ оно равно $\sim 1,4$. Однако, эта глубинная передача энергии от распыляющего иона, вряд ли может быть эффективно использована, ибо, например, величина N оказалась независимой (при постоянной степени покрытия торием) от концентрации атомов Th в подслое, в широких пределах изменения последней. В противном случае, наряду с распылением, наблюдалась бы и диффузия наружу, что сказалось бы соответствующим образом на эмиссии Th-W катода.

III. РАСПЫЛЕНИЕ МЕДЛЕННЫМИ ИОНАМИ

Вопрос о распылении медленными ионами имеет весьма большое значение в связи с вопросом о так называемом критическом потенциале, или пороге распыления v_0 , ибо, как уже указывалось, распыление происходит лишь тогда, когда энергия иона v_p превышает это значение v_0 , т. е. при $v_p > v_0$. Таким образом, если возникает вопрос о создании таких условий, при которых разряд в лампе не приводил бы к распылению—разрушению её катода, то нужно, очевидно, чтобы имело место соотношение $v < v_0$, что, естественно, требует надёжного знания величины v_0 . Этот вопрос является очень важным для целого ряда современных газоразрядных приборов, особенно работающих с активным—оксидным термокатодом (например, газотроны, тиратроны, газосветные лампы и т. п.), где эмиссия катода связана с наличием на его поверхности активных плёнок моноатомной толщины. Последнее обстоятельство, наряду с принципиальным интересом, и было одной из главных причин, вызвавших появление значительного числа работ по этому вопросу.

Уже довольно давно было установлено, что для к. р., в области не особенно больших значений v_p , основная зависимость $N=f(v_p)$ имеет характер, представленный эмпирической формулой (1); отсюда обычно пытались определять значение v_0 путём линейной экстраполяции до пересечения с осью абсцисс ^{7, 10, 40}. Однако, этот метод, в его применении к чистым металлам, не может претендовать на достаточную точность, ибо, в этом случае, измерения величины N в области малых значений величины v_p могут быть произведены с весьма небольшой точностью; измерения производятся обычно либо по изменению сопротивления нитевидного катода, либо по изменению веса катода или определению веса распылённого осадка на экране, либо, наконец, фотометрированием распылённого осадка на прозрачном экране. Возможность достаточно точного исследования распыления вблизи его порога v_0 возникла лишь тогда, когда исследователи перешли к использованию активных катодов, электронная эмиссия которых I_e связана с наличием активной моноатомной адсорбированной плёнки, малейшее разрушение которой может быть немедленно установлено с очень большой точностью. В этом отношении наиболее удачным и простым оказался катод из торированного вольфрама—Th-W, с которым и были произведены почти все основные исследования этого типа.

Первые исследования в этом направлении, положившие начало почти всем дальнейшим работам, были произведены в 1923 г. Лэнгмюром и Кингдоном ⁹; эти авторы производили опыты распыления Th-W ионами разных газов и паров металлов, получаемыми путём ударной ионизации электронами из другой нити; количество распылённых атомов определялось по изменению электронной эмиссии катода I_e . Полученные при этом результаты приведены на известном

рис. 4, из которого, путём экстраполяции до пересечения с осью абсцисс, можно определить значение величины v_0 ; эти значения для трёх газов (Ag, Ar и Ne) представлены во 2-й колонке табл. I. Однако, в том же 1923 г. Хэлл и Винтер⁸, работая с мощным газотронным разрядом в Ar, обнаружили, что наблюдается заметное

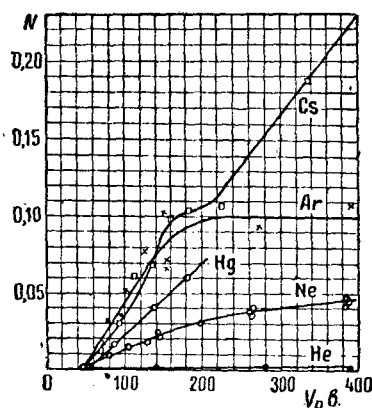


Рис. 4.

распыление термокатода из того же Th-W тогда, когда падение потенциала на лампе превышает всего лишь 25 V. В дальнейшем, в своей обстоятельной работе¹⁹, для мощного разряда с этим же катодом, Хэлл приводит значения v_0 , представленные в 4-й колонке табл. I, которые, как он указывает, не зависят от температуры катода в интервале 1900—2300° K и которые, как мы видим, значительно отличаются от данных Лэнгмюра и Кингдона. На вопрос о причине подобной разницы в значениях v_0 Хэлл в своём письме к автору от 5 января 1933 г. пишет: «Разница между нашими значениями

потенциала распыления и теми, которые были получены Лэнгмюром и Кингдоном, связана с большей чувствительностью нашего метода. Распыление действительно не велико при 50 вольтах, если использовать малые токи, как это делали Лэнгмюр и Кингдон. Однако, при больших токах, которые были использованы нами в наших газонаполненных лампах, оно (т. е. распыление) делается

Таблица I

v_0 V	Л и К	Х и В	Х	Х	М и Б	К	Th-C-W
Газ	2	3	4	5	6	7	8
Hg	55	—	22	15	13	35	22
Ar	47	25	25	21	—	45	—
Ne	45	—	27	—	—	33	—

огромным». Это обстоятельство не может не навести на мысль, что измерение величины v_0 не так просто и, вероятно, что приведённые выше значения v_0 являются кажущимися — эффективными v'_0 , зависящими фактически от условий, в которых производился опыт. Эта мысль

находит себе подтверждение даже в данных той же статьи Хэлла¹⁹, хотя бы при рассмотрении заимствованного отсюда рис. 5 для распыления в Hg, из которого видно, что величина v'_0 имеет другое, нежели 22 V значение, зависящее к тому же от температуры катода (см. также 5-ю колонку табл. I). Более того, в самом тексте этой же статьи рассматривается пример равновесия на поверхности при распылении Th-W (см. ниже), из которого следует, что $v'_0 = 17$ V. Все эти обстоятельства и заставили пересмотреть заново весь этот важный вопрос.

Основная трудность, связанная с наблюдением распыления Th-W и ему подобных катодов, заключается в том, что здесь, наряду с распылением активных атомов из поверхности, может одновременно происходить и их непрерывное поступление на поверхность путём диффузии изнутри. Поэтому, в общем случае, влияющая на электронную эмиссию катода I_e поверхностная плёнка активного металла (например, Th), с поверхностной плотностью $n = \partial n_1$, будет зависеть от баланса между диффузией изнутри на поверхность со скоростью $D \frac{at}{\text{см}^2 \text{сек}}$ и распылением со скоростью $R \frac{at}{\text{см}^2 \text{сек}}$, т. е.⁴²

$$dn/dt = D - R.$$

Наступление к. р. при повышении v_p определяется обычно по тому, что эмиссия I_e начинает уменьшаться, т. е. $dI_e/dt < 0$, а последнее связано с уменьшением поверхностной концентрации активных атомов, т. е. $dn/dt < 0$. Естественно поэтому, что эффективный потенциал распыления v'_0 , при котором начнётся заметное спадание эмиссии, будет зависеть от соотношения между величинами D и R , т. е. от реальных условий опыта. В самом деле, величина D зависит от температуры катода и распределения концентраций активных атомов в подслое, а величина R зависит от энергии и плотности тока ионов и от плотности атомов на поверхности⁴². Это обстоятельство можно иллюстрировать графиками на рис. 6, где приведены данные относительно распыления торированного катода в ртутных парах⁵² при $T = \text{const.}$, в виде кривых временной зависимости $I_e = f(t)$. В начале каждой кривой (если $v_p > v'_0$) $dI_e/dt < 0$, так как

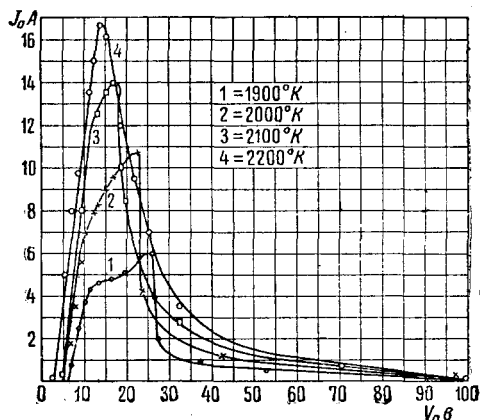


Рис. 5.

$dn/dt < 0$, т. е. $D < R$, но затем, благодаря распылению, величина I_e постепенно уменьшается; значит и плотность получаемого ионизацией ионного тока I_p тоже уменьшается, что в свою очередь приводит

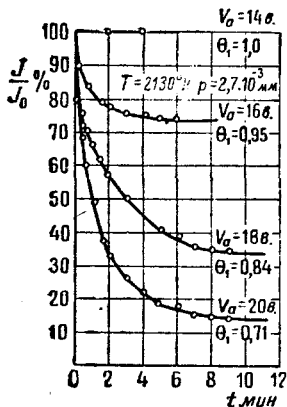


Рис. 6.

того, мы можем получать нормальную и долговечную эмиссию газоразрядной лампы, однако, из этого никак не следует вывод о полном отсутствии распыления; оно может существовать в весьма заметной степени, маскируясь, однако, непрерывной и большей по величине регенерацией катода, как, например, в случае ртутного тиратрона ТГ-162, для которого нормальное $v_a = 20 \text{ В}$, и неоновых тиратронов ТГ-212 и ТГ-213 с $v_a = 30 \text{ В}^*)$.

Учёт этих фактов и большая тщательность в последующих измерениях привели к дальнейшему уменьшению величины v'_0 для Th-W^{42, 46} до минимального значения порядка 13 В, которое в интервале 1350—1750° К оказалось независимым от температуры катода. По этому же методу были произведены измерения и для карбидированного торированного вольфрама Th-C-W⁴⁸,

Таблица II

$v_a \text{ В}$	$p \text{ мм}$	$T^\circ \text{ К}$	θ_1
14	2,7	2130	1,00
16	0,9	2050	1,00
16	0,9	2130	1,00
16	0,9	2220	1,00
16	2,7	2130	0,95
18	0,9	2050	0,92
18	0,9	2130	0,93
18	0,9	2220	0,95
18	2,7	2130	0,84
20	0,9	2050	0,79
20	0,9	2130	0,83
20	0,9	2220	0,85
20	2,7	2130	0,71

*) Газоразрядные приборы. Главэспром. 1939, стр. 56 и 58.

которые привели к значению $v'_0 \approx 22$ V. Указанные данные для Th-W и Th-C-W получены в разряде в ртутных парах с дополнительной нитью, эмиссия которой даёт ионизацию паров; плотность ионного тока I_p , бомбардирующего исследуемый катод, может быть определена при помощи зондовых характеристик. Пример получаемой подобным путём зависимости величины v'_0 от I_p ⁴² представлен на рис. 7, откуда видно, что величина v'_0 с ростом I_p , в соответствии с уравнением баланса, постепенно падает до некоторого граничного значения; подобным путём и было найдено для v'_0 минимальное значение $v'_0 = 13$ V *).

Несколько особняком стоят здесь данные Коллера ⁴⁵, приведённые в 7-й колонке табл. I, полученные, как и у Лэнгмюра и Кингдона, путём линейной экстраполяции прямой $N=f(v_p)$. Отсюда следует, очевидно, лишний раз заключить, что подобный метод определения величины v_0 неправилен. Это, вероятно, связано с тем,

что, как на это имеются экспериментальные указания ⁴², зависимость $N=f(v_p)$, в своей нижней части, имеет нелинейный характер с положительной кривизной, т. е. значительно затягивается влево.

Перейдём сейчас к рассмотрению результатов исследования распыления второго класса экономичных катодов — оксидных, которые имеют огромное практическое значение, в связи с их применениями в большом числе современных газоразрядных приборов. К сожалению, несмотря на большую важность исследования распыления этих катодов, мы почти не имели здесь систематических исследований, что связано в первую очередь с весьма большой, по сравнению с Th-W, сложностью происходящих здесь процессов и с трудностью получения надёжных экспериментальных данных. Несмотря на это, в прошлом уже делались попытки определения порога распыления оксидного катода в реальных условиях газотронного разряда. Первая попытка, сделанная Хэллом ¹⁹, не привела к каким-либо определённым результатам, и обычно приписываемая ему цифра $v_0 = 22$ V, для распыления оксидного катода в ртутных парах, не имеет под собой абсолютно никаких оснований. Затем Моргулис и Патноха ^{44, 52}, при исследовании мощного газотронного разряда в эмиссионном ре-

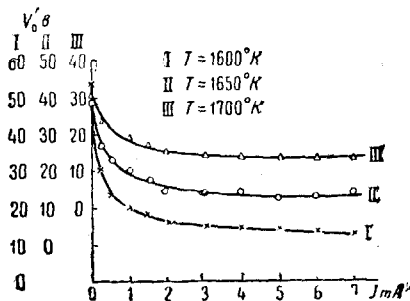


Рис. 7.

*) Под v'_0 мы в данных измерениях понимаем падение потенциала на лампе, которое весьма мало (примерно на величину анодного падения потенциала) отличается от фактической энергии бомбардирующих Th-W катод ионов.

жиме, обнаружили, что при смещении баланса на поверхности в сторону уменьшения скорости реактивизации D эффективное значение v'_0 постепенно уменьшается до граничного значения порядка 17 В, как это представлено на рис. 8.

Первые, относительно систематические, измерения распыления реальных оксидных катодов в ртутных парах⁴⁹ были произведены

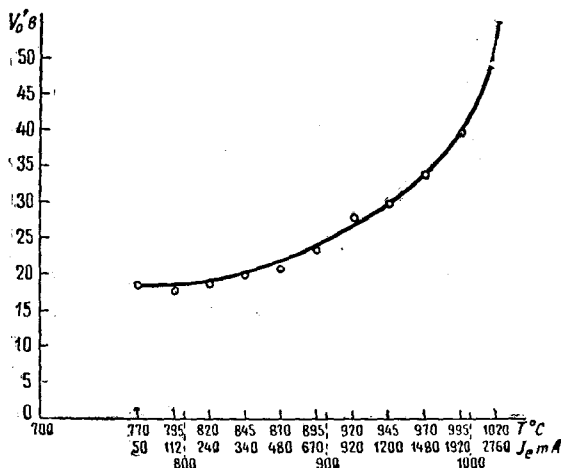


Рис. 8.

путём определения временных зависимостей эмиссионного тока $I_e = f(t)$ в разных условиях разряда, подобно представленному на рис. 6 для торированного катода. В полном соответствии с уравнением баланса, равновесное значение I_e можно и здесь сдвигать в любую сторону, путём изменения упругости паров p , температуры катода T и падения потенциала на лампе v_a , аналогично приведённому выше примеру для Th-W. На основании этих данных при $T = 680^\circ\text{C}$ и $p = 1,8$ и 6μ было получено граничное минимальное значение $v'_0 \approx 11 \text{ V}$. В подобных же условиях распыления оксидного катода в гелии⁴³, обладающем большой проникающей, но весьма малой распыляющей способностью⁹, оказалось, что $v'_0 = 40 \text{ V}$.

Новая предложенная Коллером⁴⁵ методика исследования распыления оксидных катодов заключалась в определении изменения термоэмиссии W-нити I_e , помещённой вблизи распыляемого катода; распыляемый с оксидного катода активный осадок $\text{Ba} + \text{BaO}$, осаждающийся на этой нити, понижает её работу выхода ϕ и повышает I_e . Проводя подобные измерения с холодным оксидным катодом в неоне при $p = 2 \text{ мм}$, Коллер получает весьма странный результат, показывающий, что $v'_0 \approx 45 \text{ V}$. Однако, если производить исследование рас-

спыления осадка $Ba + BaO$ на W-нити в аргоне при $p = 1$ мм, при разных потенциалах этой нити относительно плазмы разряда, то связанное с распылением падение её эмиссии I_e начинает замечаться уже при $v_p = 14$ В; при $v_p = 18$ В, $N = 5 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{атома}}{\text{ион}}$. Подобные же измерения с неоном привели к $v_0 = 15$ В.

Из всех этих исследований всё же не видно, чему может соответствовать порог распыления реальных оксидных катодов в реальных условиях газотронного разряда; попытка ответить на этот вопрос была недавно сделана Моргулисом и Любарским⁶⁶, использовавшими для этого модифицированную методику Коллера, а именно: в лампе со ртутными парами, кроме обычного нормального подогревного оксидного термокатода, помещалась ещё W-нить. Появление на последней активного осадка из оксидного катода, в случае его распыления, регистрировалось не при помощи термоэмиссии нити I_e , а при помощи измерения её контактного потенциала v_k . Последнее является более правильным и удобным, ибо здесь отпадает необходимость накала W-нити, которая служит анодом при этих измерениях v_k и связанных с этим накалом изменений состояния её поверхности. Специальные предосторожности были приняты для учёта осадка, получаемого за счёт термического испарения с катода, для учёта возможного изменения температурного режима катода во время газового разряда, и т. д. Подобные опыты показали, что значение порога распыления оксидных катодов лежит ещё гораздо ниже 11—12 В, т. е. тогда, когда падение потенциала на лампе $v_a \leq 6$ В (низковольтная дуга). Это видно из рассмотрения семейства вольтамперных характеристик на W-нить — анод, изображённых на рис. 9; здесь кривые 1 и 2 показывают сдвиг, вызываемый чистым испарением из оксидного катода без разряда в лампе, а кривые 3 и 4 — сдвиг характеристики, вызываемый включением разряда с $v_a \approx 5,6$ В, значительно превосходящий предыдущий сдвиг, т. е. указывающий на наличие дополнительного распыления катода. Для того чтобы знать фактическую энергию бомбардирующих катод ионов, необходимо исследовать в этих условиях распределение потенциала в междуэлектродном пространстве; эта работа планируется нами в настоящее время, и предварительные результаты показывают, что в указанном выше случае $v_p \sim v_a$. Таким образом, величина v_0 для оксидных катодов имеет весьма низкое значение, подтверждающее тем самым, что из постоянства эмиссии лампы нельзя ещё делать однозначных выводов о полном отсутствии распыления. Следует также отметить, что столь низкое значение v_0

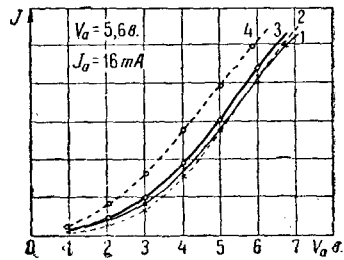


Рис. 9.

для оксидных катодов только на первый взгляд может представляться очень странным, ибо эта величина должна быть непосредственно связана с энергией испарения активных поверхностных атомов L (см. ниже), которая в случае оксидных катодов равна $3,4 \text{ eV}$, в то время как для плёнки Th на W величина $L = 7,5 \text{ eV}$. Вообще же нельзя считать исключённым, что, при дальнейшем повышении точности измерений, величина v_0 может оказаться ещё меньшей, ибо дело будет здесь сводиться к дополнительной энергетической активации, при ударе иона, тех поверхностных атомов, которые вследствие обычного накала находятся в хвосте экспоненциального распределения собственных энергий, т. е., так сказать, на грани испарения.

IV. ПРИРОДА КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В свете изложенных выше результатов экспериментальных исследований явления к. р. перейдём сейчас к вопросу о его природе, который также имеет весьма длинную историю. Этот вопрос непрерывно возникал во все годы исследований к. р., приводя к самым разнообразным точкам зрения на это явление, в результате чего здесь имели место следующие теории ¹:

1. Химическая теория, рассматривающая к. р. как результат некоторой химической реакции налетающего иона с атомом поверхности (даже в случае ионов инертных газов).

2. Радиационная теория, связывающая к. р. с поглощением радиации, получающейся при торможении ионов на катоде.

3. Теория взрыва имеющегося в катоде окклюдированного газа, приводящая к его разрушению-распылению.

4. Теория кумулятивного распыления, рассматривающая к. р. как акт, происходящий в два последовательных приёма.

5. Импульсная теория, рассматривающая к. р. как результат непосредственного выбивания поверхностного атома в объём при ударе о него быстрого иона.

6. Термическая теория, рассматривающая к. р. как акт элементарного испарения из кратковременно накалённого, благодаря удару быстрого иона, элемента поверхности катода.

Если опустить, для краткости, всю историю этого вопроса ¹ и обратиться непосредственно к его современному состоянию, и, в частности, к результатам современных экспериментальных исследований (гл. II и III), то сразу приходится отметить следующее. Эти исследования, например, для к. р. при больших энергиях ионов (гл. II), весьма наглядно показывают, что в этом случае акт к. р. весьма близко напоминает нам акт термического испарения. В самом деле, для этого достаточно вспомнить значения скоростей распыляемых атомов и эффективной температуры в месте удара, характер получаемого при к. р. осадка на экране и т. д. Всё это привело к тому, что из всех указанных выше теорий к. р. при ударе быст-

рых ионов первые четыре, по вполне понятным причинам, вообще не получили заметного распространения, и сохранились сначала только импульсная и термическая, а затем до настоящего времени, только в несколько ином варианте, одна лишь термическая теория. Последняя является не только наиболее естественной, с точки зрения истолкования результатов экспериментальных исследований к. р. быстрыми ионами, особенно в её современном статистическом толковании (см. ниже), но, одновременно, и одной из самых старых теорий. В своём, почти современном, толковании эта теория была сформулирована Штарком ещё в 1902 г. ², а затем, после долгого забвения, была в 1926 г. по сути также вновь сформулирована Гиппелем ¹³.

Как уже указывалось выше, термическая теория к. р. Штарка и Гиппеля рассматривает к. р. как элементарное испарение атомов из небольшого элемента поверхности катода, накаливаемого весьма кратковременно до очень высокой температуры, благодаря удару об это место быстрого иона. При формулировке этой теории Гиппель ¹³ пытается облечь её в количественную форму следующим путём. Пользуясь известной равновесной экспоненциальной формулой для скорости термического испарения, т. е. для числа атомов, термически испаряющихся за 1 сек с 1 см² поверхности — $F(T)$, и принимая существование какой-то средней температуры T_0 в течение времени Δt в накаливаемом пятне — источнике распыляемых атомов с поверхностью ΔS , — Гиппель приходит к следующему выражению для коэффициента распыления:

$$N = F(T_0) \Delta S \Delta t \frac{\text{атомов}}{\text{ион}}.$$

Однако, совершенно ясно, что, вследствие огромной нестационарности этого явления во времени и в пространстве, входящие в это уравнение величины T_0 , ΔS и Δt не имеют физического смысла, и, следовательно, из этого выражения нельзя сделать никаких надёжных выводов для сопоставления с данными опыта. Понимая это сам, Гиппель ¹⁷ попытался впоследствии дать несколько иной, более естественный вариант расчёта, где ему пришлось рассмотреть некоторые, связанные с к. р., элементарные процессы. Однако, и в результате этого последнего расчёта, автор снова пришёл к выражению, в которое явно входит температура в накаливаемом пятне T , т. е. и в этом случае результат нельзя использовать даже для общего сопоставления с данными опыта.

Несмотря на такие, казалось бы, неудачи, все последующие теории, по вполне понятным причинам, пошли всё же по пути дальнейшего усовершенствования именно термической теории. Первая попытка в этом направлении была сделана Моргулисом ³⁶, который, в связи с резкой нестационарностью этого явления, предложил использовать для распределения температуры в пространстве и во времени выраже-

ние, даваемое теорией теплопроводности от моментального источника тепла $T=f(r, t)$, считая при этом, что в каждый отдельный момент в каждом элементе поверхности с температурой T испарение определяется, как и у Гиппеля, известной равновесной формулой $F(T)$. Таким образом, коэффициент распыления оказывается равным

$$N = 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} F[f(r, t)] r dr dt = A v_p^{4/3},$$

где величина A явно зависит от физических параметров, характеризующих ионы газа и распыляемую поверхность, и её значение может быть определено. Из этой формулы сразу следует весьма близкая к опытным данным почти линейная зависимость $N=f(v_p)$.

Спустя два года после опубликования этой работы, была опубликована работа Зоммермейера⁴⁷, который, исходя из точно тех же соображений и того же выражения для $T=f(r, t)$, получил для коэффициента распыления N такую же точно формулу, но только с несколько другим значением коэффициента A ; последнее связано с тем, что Зоммермейер считал, что в результате удара быстрого иона температура в локальном пятне повышается сверх критической, где и происходит основное испарение атомов поверхности по другой, конечно, формуле $F(T)$.

Затем Измайлов⁵⁸ развил дальше этот метод расчёта термической теории к. р., с использованием того же выражения для $T=f(r, t)$ и получил для величины N выражение того же типа. Для коэффициента полезного действия распыления η он получает $\eta = \frac{5}{2} N \left(\frac{L}{v_p} \right)$; однако, так как $N = A v_p^{4/3}$, то при росте v_p величина η может тоже неограниченно расти, из чего автор делает вывод о необходимости дополнительного учёта при расчёте охлаждающего действия испарения.

Наконец, совсем недавно⁷⁴ была разработана ещё одна теория к. р. при относительно высоком давлении газа, в которой снова используется приведённый выше термический вариант теории к. р., с теми же выражениями для функции $T=f(r, t)$ и равновесной формулой для скорости испарения $F(T)$. Полученные при этом результаты находятся в общем соответствии с данными качественных опытов⁷² по распылению холодных активных катодов в лампах тлеющего разряда.

Подводя итоги этого — второго этапа развития термических теорий к. р., следует отметить следующее:

Нет никаких оснований, даже и в настоящее время, считать, что основные предпосылки термической теории к. р. являются в какой бы то ни было степени неправильными, однако, одновременно, есть весьма серьёзные основания подвергать сомнению допустимость при-

ведённых выше методов расчёта⁵⁷. В самом деле, передаваемая при ударе быстрого иона непосредственно атомам решётки металла энергия начнёт немедленно распространяться по всему металлу во все стороны с очень большой скоростью, ибо время релаксации теплопроводности решётки τ_a имеет порядок периода вибрации атомов в ней, т. е. $\tau_a \sim 10^{-13}$ сек. Теплопроводностью электронного газа металла следует здесь пренебречь, ибо энергетический обмен между решёткой, непосредственно получающей энергию от ударяющего иона, и электронами проводимости металла происходит весьма медленно, из чего, кстати, следует, что: 1) с точки зрения теплоотвода, величина N не должна заметно отличаться для металлов и диэлектриков (см. гл. II); 2) к. р. металлических поверхностей при ударе электронов следует признать невозможным (см. ниже) и 3) кинетическая эмиссия вторичных электронов, при ударе о поверхность металла быстрых ионов, принципиально не может трактоваться как элементарный термоэлектронный эффект^{47, 57}.

В связи со столь быстрым течением процесса теплоотвода от локального элемента поверхности, естественно, не представляется возможным использование приведённых выше формул для испарения, относящихся к условиям температурного равновесия; это, следовательно, ставит под сомнение все приведённые выше теоретические расчёты. В действительности же возмущение, вызванное ударом иона, передаётся быстро от атома к атому; при этом происходит сложная, статистического характера, нестационарная передача энергии, когда существует некоторая вероятность, что один или больше атомов поверхности получат «нормальную энергию», превышающую энергию сублимации L , т. е. произойдёт акт распыления. Эта весьма сложная статистика, в частном случае температурного равновесия, должна привести к обычным формулам для испарения. Таким образом, старая термическая трактовка явления к. р. должна быть заменена новой, более общей — статистической, представляющей собой своеобразный синтез старой термической и импульсной теорий, охватывающий весь диапазон энергий ионов, от очень больших до весьма малых, близких к критической.

В связи с тем, что количественная разработка подобной, очевидно весьма трудной теории есть пока ещё дело будущего, нами была предпринята попытка проверки этой статистической теории к. р. при помощи механической модели твёрдого тела⁵⁷. Последняя представляла собой ящик, в который многими слоями было насыпано 6000 стальных шариков-«атомов» твёрдого тела, упакованных определённым образом.

С определённой высоты h_p на эту модель твёрдого тела сбрасывались другие шарики — «распыляющие ионы», и при помощи аппарата ФЭД фотографировались треки вылетевших при ударе «распылённых» шариков-атомов твёрдого тела: можно показать при помощи соответствующих критериев, что для случая к. р. при ударе

быстрых ионов применение подобной модели к. р. является вполне допустимым и возможным. Полученные при этом результаты можно резюмировать следующим образом:

1. Распределение вылетающих шариков по «нормальным энергиям» в плоском тормозящем (гравитационном) поле имеет экспоненциальный, «максвелловский» характер.

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right),$$

как это, например, видно из рис. 10, хотя совершенно ясно, что ни о каком равновесном испарении с какой-то определённой температурой здесь не может быть и речи. Средняя энергия h_0 примерно соответствует по величине $\frac{h_0}{h_p} \sim 10^{-3}$, как это и бывает в реальных случаях к. р.

2. Зависимость коэффициента распыления N от энергии «ионов» h_p имеет, как это видно из рис. 11, линейный характер.

3. При плотной упаковке поверхностных атомов, их вылет под углом ограничен узким конусом; однако, если, приближаясь к реаль-

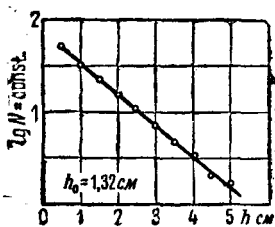


Рис. 10.

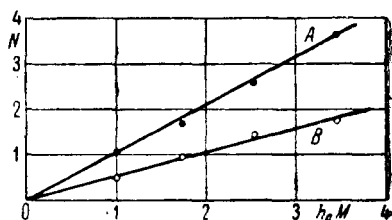


Рис. 11.

ным условиям, поверхность разрыхлить (неплотная упаковка, наличие отдельных горков и т. д.), то растроб этого конуса значительно расширяется, всё более приближаясь к закону косинуса.

Таким образом, получаемые с этой моделью результаты соответствуют, по своему общему характеру, данным опытов по реальному к. р. быстрыми ионами, и, следовательно, можно думать, что и в последнем случае вылет распыляемых атомов имеет фактически тоже какой-то неравновесный статистический характер.

Перейдём сейчас, в нескольких словах, к тому, как следует понимать ту минимальную критическую энергию φ_0 , при которой ещё возможно к. р. Этот вопрос тоже неоднократно анализировался в прошлом разными авторами, главным образом, с точки зрения разного рода импульсных представлений. Так, например, Штарк³ и Гольст¹⁰ рассматривали условие для φ_0 с точки зрения передачи поверхностному атому энергии, превышающей энергию испарения L ,

хотя при этом не была учтена потеря энергии, связанная с взаимодействием распыляемого атома с решёткой (см. ниже). Затем Лэнгмюр⁹ весьма искусственным образом рассматривает этот процесс как двухступенчатый, т. е. 1) образование микроколдца на поверхности, за счёт удара первого иона, и 2) отражение от дна этого микроколдца второго иона с выбиванием — распылением от его края поверхностного атома. Некоторый вариант этих теорий мы имеем в работе Гертса³⁰, который рассматривает к. р. как диссоциацию поверхностных молекул, для которых (металл!) он считает возможным активацию, диссоциацию кумулятивным путём и учёт энергии нейтрализации распыляющего иона в общем балансе энергии при распылении.

Наконец, в последних работах этого направления⁴¹ явление рассматривается следующим образом. При ударе иона о поверхностный атом (жёсткий индивидуальный удар), последнему передаётся некоторая энергия $v_a = \alpha v_p$ (α — коэффициент аккомодации). Однако, перед вылетом наружу этот атом при своём движении в сфере взаимодействия с решёткой отдаёт ей некоторую часть своей энергии γv , где $\gamma < 1$, т. е. условием существования к. р. будет

$$(1 - \gamma) v_a = (1 - \gamma) \alpha v_p > L.$$

Отсюда условие, соответствующее минимальной энергии распыления v_0 , будет относиться к центральному (оптимум для передачи энергии) удару, т. е. $\alpha_0 (1 - \gamma) v_p > L$, или

$$v_0 = \frac{L}{\alpha_0 (1 - \gamma)}.$$

К сожалению, мы лишены в настоящее время данных относительно величины γ и, следовательно, возможности сопоставить эту формулу с результатами опыта. Этот довольно упрощённый расчёт не учитывает собственных энергий поверхностных атомов, в особенности у накаливаемого термоэлектронного катода, когда, как уже указывалось выше, естественно, граница распыления может стать несколько неопределённой и достаточно малой. Возникшая здесь ситуация по своему характеру аналогична известному случаю фотоэффекта металлов вблизи красной границы при высоких температурах по Фаулеру и Дюбриджу.

Нужно отметить, что, в сущности говоря, все излагаемые здесь относительно v_0 соображения являются частным случаем общей, изложенной выше статистической теории, лишь применённой для весьма малых, граничных энергий распыляющего иона. Поэтому будущая количественно разработанная теория к. р. будет действительно весьма общей, охватывающей это явление при всевозможных энергиях распыляющих ионов v_p и включающей в себя все изложенные выше случаи как отдельные, так и частные.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенных выше результатов исследования к. р. видно, что в изучении этого явления в последнее время достигнут значительный успех, в результате которого выяснен ряд интересных вопросов, хотя, конечно, ряд других требует ещё дальнейших исследований. В плане этих дальнейших исследований следует отметить необходимость доведения до полного завершения вопроса о граничной энергии распыления, в частности экономических катодов, создание единой количественной теории к. р., охватывающей весь диапазон энергий распыляющих ионов, исследование энергетического баланса и возмущения, связанного с ударом о твёрдую поверхность тяжёлой частицы (иона или атома), исследование к. р. полупроводников и диэлектриков и т. д. Следует отметить, что последний вопрос к. р. полупроводников и диэлектриков является очень интересным не только потому, что ряд современных эффективных катодов, как, например, оксидно-бариевый термокатод газоразрядных приборов, оксидно-цезиевый и другие фотокатоды газонаполненных фотоэлементов и т. п., являются полупроводниками, но, главным образом, потому, что в этом случае можно уже ожидать частичного использования для к. р. не только кинетической энергии тяжёлой частицы — иона или атома, но также и её потенциальной энергии возбуждения, энергии фотонов и кинетической энергии электронов. В этом случае явление к. р. будет происходить подобно явлению фотодиссоциации или диссоциации молекул электронными ударами, а это возможно лишь при дискретности электронных уровней распыляемого поверхностного атома, чего мы не имеем в случаях исследовавшихся до сих пор металлов. Несомненно, поэтому, что постановка всех этих исследований весьма желательна и многообещающа с точки зрения ожидаемых здесь интересных результатов физического и практического характера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзоры: *Handbuch der Experiment. Phys.*, т. 13, ч. 3, стр. 400, 1924. К. Compton and I. Langmuir, *Rev. Mod. Phys.*, 2, 186, 1930. Ю. Маслаковец, Катодное распыление, 1934. Н. Моргулис, Розпорошування металічної поверхні при ударах позитивних іонів. Изд. АН УССР, 1936.
2. J. Stark, *Die Elektrizität in Gasen*, 1902, стр. 434.
3. J. Stark, *Zs. f. Elektrochemie*, 15, 509, 1909.
4. J. Stark und G. Wendt, *Ann. d. Phys.*, 38, 921, 1912.
5. V. Bush and G. Smith, *Journ. A. I. E. E.*, 41, 627, 1922.
6. H. Waran, *Phil. Mag.*, 43, 226, 1922; 46, 305, 1923.
7. *Gen. El. Comp. Phil. Mag.*, 45, 98, 1923.
8. A. Hull and W. Winter, *Phys. Rev.*, 21, 211, 1923.
9. K. Kingdon and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 22, 148, 1923.

10. G. Holst, *Physica*, **4**, 68, 1924.
11. A. Hippel, *Ann. d. Phys.*, **80**, 672, 1926.
12. E. Blechschmidt, *Ann. d. Phys.*, **81**, 999, 1926.
13. A. Hippel, *Ann. d. Phys.*, **81**, 1043, 1926.
14. A. Günterschulze, *Zs. f. Phys.*, **36**, 563, 1926.
15. A. Günterschulze, *Zs. f. Phys.*, **38**, 575, 1926.
16. Th. Baum, *Zs. f. Phys.*, **40**, 686, 1927.
17. A. Hippel und E. Blechschmidt, *Ann. d. Phys.*, **86**, 1006, 1928.
18. M. Oliphant, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **24**, 451, 1928.
19. A. Hull, *Trans. A. I. E. E.*, **47**, 753, 1928.
20. L. Ingersoll and L. Sordahl, *Phys. Rev.*, **32**, 619, 1928.
21. M. Oliphant, *Proc. Roy. Soc. A.*, **124**, 228, 1929.
22. A. Günterschulze und K. Meyer, *Zs. f. Phys.*, **62**, 607, 1930.
23. M. Oliphant and P. Moon, *Proc. Roy. Soc. A.*, **127**, 404, 1930.
24. N. Reynolds, *Phys. Rev.*, **35**, 158, 1930.
25. M. Bareiss, *Zs. f. Phys.*, **68**, 585, 1931.
26. H. Waran, *Phil. Mag.*, **11**, 397, 1931.
27. K. Meyer, *Zs. f. Phys.*, **71**, 279, 1931.
28. Cl. Münster, *Zs. f. Phys.*, **75**, 716, 1932.
29. R. Chaudhri and M. Oliphant, *Proc. Roy. Soc. A.*, **137**, 662, 1932.
30. A. Gehrts, *Zs. f. techn. Phys.*, **14**, 145, 1933.
31. H. Mayer, *Phil. Mag.*, **16**, 594, 1933.
32. R. Cowdik, *Ind. Journ. of Phys.*, **8**, 209, 1933.
33. R. Ditchburn, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **29**, 131, 1933.
34. R. Ditchburn, *Proc. Roy. Soc. A.*, **141**, 169, 1933.
35. E. Lamar and K. Compton, *Science*, **80**, 541, 1934.
36. Н. Моргулис, *Ж. Э. Т. Ф.*, **4**, 499, 1934.
37. C. Found, *Phys. Rev.*, **45**, 524, 1934.
38. E. Johnson and L. Harris, *Phys. Rev.*, **45**, 630, 1934.
39. R. Seeliger und K. Sommermeyer, *Zs. f. Phys.*, **93**, 692, 1935.
40. H. Lüder, *Zs. f. Phys.*, **97**, 158, 1935.
41. Н. Моргулис, *Ж. Э. Т. Ф.*, **5**, 588, 1935.
42. N. Morgulis and M. Bernardiner, *Techn. Phys. USSR*, **2**, 333, 1935.
43. H. Rothe und W. Kleen, *Telefunken - Ztg.*, **16**, 49, 1935.
44. Н. Моргулис и А. Патиоха, работа 1935 г. См. Н. Моргулис, Розпорошування металічної поверхні и т. д., АН УССР, 1935, стр. 72.
45. L. Koller, *Phys. Rev.*, **47**, 806, 1935, *Physics*, **7**, 225, 1936.
46. N. Morgulis, M. Bernardiner und A. Patiocha, *Sov. Phys.*, **9**, 302, 1936.
47. K. Sommermeyer, *Ann. d. Phys.*, **25**, 481, 1936.
48. В. Елисеєв, работа, 1936 г.
49. Я. Чижи́к, работа, 1936 г.
50. A. Günterschulze und H. Betz, *Zs. f. Phys.*, **106**, 365, 1937.
51. A. Günterschulze, *Zs. f. Phys.*, **106**, 371, 1937.
52. Н. Моргулис и А. Патиоха, *Ж. Т. Ф.*, **7**, 1175, 1937.
53. E. Müller, *Zs. f. Phys.*, **166**, 132, 1937.
54. U. Bose, *Ind. Journ. of Phys.*, **12**, 95, 1938.
55. R. Ditchburn and K. Roulston, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **34**, 620, 1938.
56. C. Kenty, *Journ. Appl. Phys.*, **9**, 765, 1938.
57. Н. Моргулис, *Ж. Э. Т. Ф.*, **9**, 1484, 1939; **11**, 300, 1941.
58. С. Измайлов, *Ж. Э. Т. Ф.*, **9**, 1469, 1939.
59. C. Starr, *Phys. Rev.*, **56**, 216, 1939.
60. C. Oatley, *Proc. Phys. Soc.*, **51**, 318, 1939.
61. W. Reichelt, *Phys. Zs.*, **40**, 387, 1939.

- 62. H. Sporn, *Zs. f. Phys.*, **112**, 278, 1939.
 - 63. F. Penning and I. Moubis, *Proc. Kon. Ned. Ak. Wet. Amst.*, **43**, 41, 1940.
 - 64. G. Timoshenko, *Nature*, **140**, 67, 1937; *Journ. Appl. Phys.*, **12**, 69, 1941.
 - 65. А. Шемаев, *Фізичні Записки* (АН УССР), **9**, 229, 1941.
 - 66. Н. Моргулис и Я. Любарский, *Фіз. Зан.*, **9**, 233, 1941; *Ж. Т. Ф.*, **11**, 1941.
 - 67. R. Ditchburn and K. Roulston, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **37**, 438, 1941.
 - 68. A. Günterschulze, *Zs. f. Phys.*, **118**, 145, 1941.
 - 69. K. Roulston, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **37**, 440, 1941.
 - 70. А. Патиоха, работа, 1940—1941 г.
 - 71. М. Габович, работа, 1941 г.
 - 72. G. Rockwood, A. I. E. E. *Technical Paper*, May, 1941, pp. 4—117.
 - 73. C. Haigh, *Electronic Enginir*, **15**, 61, 1942.
 - 74. Ch. Townes, *Phys. Rev.*, **65**, 319, 1944.
-