

酸化物陰極の生成条件とエミッション および寿命の関係

北川 賢 司*

The Emission and Life of Oxide Cathode Prepared under Varied Conditions

By Kenji Kitagawa
Mobara Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

In an effort to improve the quality and efficiency of the oxide cathode, the writer studied the emission and the life of emission paste prepared under varied conditions. Many experimental results show that the external conditions for the oxide cathode, such as the manufacturing conditions or test conditions, play an important role in determining the emission and life of the oxide cathode, and that the success of manufacturing process of the emission paste is influenced by the quality of the component parts of the electrode and the method of their treatment, the method of exhausting and activating, etc. When this fact is taken into account, the present confused situation that different results have been obtained by different researchers, and that there is not yet established a definite relation between the emission and the crystallographical structure of the carbonates, may be explained without contradiction.

Also the writer revealed that his experiment on the mechanical mixtures of Ba-Sr carbonates ended to suggest that many a study which is now in general recognition of physical field for its validity should remain to be proved.

〔I〕 緒 言

酸化物陰極は酸化物陰極真空管の心臓ともいふべきものであり、その機能の劣化はただちに真空管の機能劣化をひき起す。したがって酸化物陰極真空管の性能を向上させるためにはまずその陰極の性能向上をはからなければならない。従来酸化物陰極の性能向上策として、たとえば平均粒度 7μ 程度の針状結晶の炭酸塩を使うとよいとか、Ba と Sr の配合比を 63 対 37 にするとよいとか、あるいは Ba, Sr に Ca を少量入れた三元炭酸塩を使用するとよいとかなど色々の方法が提案されているが、同じような実験でも研究者や時代によつて結果を異にすることが多い。この原因は色々あるが、酸化物陰極の寿命に関するわれわれの結果など⁽¹⁾から考えて結局陰極をとりまく外圍条件（たとえば電極材料やその処理方法の相異）や試験条件の差異に帰せられるようである。した

* 日立製作所茂原工場

がつて酸化物陰極の生成条件が陰極の電子放射特性にいかなる影響をおよぼすかということに厳密に取扱うことは現状では困難である。ことに従来ほとんど報告されていない寿命特性に関してその感が深い。しかしながら現状において従来提案されている酸化物陰極の性能向上策の効果を検討してみるのも実際問題として無益ではないであろう。このような考えのもとに筆者達が従来行つてきた酸化物陰極の生成条件と電子放射特性、ことに寿命特性との関係に関する実験結果を以下に紹介しよう。

〔II〕 Ba, Sr, Ca 炭酸塩の配合比とエミッション特性および寿命特性の関係

(1) 従来 の 研 究 成 果^{(1)~(8)}

Ba, Sr, Ca 炭酸塩の配合比をどうするかということは酸化物陰極を製作する場合の基本的問題であるので古来これに関する研究が非常に多い。そこでわれわれの結果をのべる前にこのような従来研究成果をまず簡単に

のべておこう。

第1表および第2表がそれであるが、表からあきらかなようにエミッションに最適な配合比は研究者によつて、さらに同一研究者でも研究時期によつてその値を異にしている。このような結果の相異は従来のわれわれの研究結果⁽¹⁾や後述の諸考察などから考えて結局実験に使用した電極材料およびその処理方法の相異、炭酸塩の分解条件(排気方法)や陰極の活性化条件、あるいはエミッションの測定方法などの相異が集積されて生じたものであろう。このことはたとえば Ba-Sr 二元炭酸塩に関する Widell など⁽⁶⁾の数多い実験結果からも想像できる。このような点を考慮してつぎに筆者達の実験結果を検討してみよう。

(2) Ba, Sr 二元炭酸塩の配合比とエミッション特性および寿命特性の関係

(a) 試験用真空管の製作方法

(i) 炭酸塩 第3表のごとき純度の Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂ を所定のモル比に混合し、これを水に溶かし K₂CO₃ を投入して BaCO₃ と SrCO₃ の固溶体を作る。この際の沈澱温度は 80°C である。つぎにこれをよく水洗して醋酸エチルに 1% のニトロセルローズを溶かした液に混じボールミルでよく粉碎したものを使用する。

(ii) 陰極 炭酸塩塗布量は 4~6 mg/cm² である。使用したスリーブの分光分析結果を第4表に示す。

(iii) 試作管の構造 UY-76 型の三極管を使用した。その陽極は端効果を除くため三分割してある。

(b) 実験結果

(i) エミッション特性 酸化物陰極のエミッション特性はいわゆるエージング効果の差異によりその値を異にするので、本実験では陰極温度を約 1,100°K にして

第1表 エミッションが最大になる Ba と Sr の配合比
Table 1. Composition of Ba-Sr Mixture in the Emission Maximum

研究者	年代	配合比 (モル)		備考
		Ba	Sr	
Arnold	1920	100	0	寿命も考慮すると Ba と Sr の等モル配合がよい
Simon	1927	85	15	BaO 単独のエミッションは Ba と Sr の等モル配合の時の約 70%
	1927	15	85	
Benjamin, 他	1933	37	63	
Widell, 他	1940	75~25	25~75	
Huber	1941	55	45	エミッション 7×10 ⁻⁴ A/cm ² (640°K)
Veenemans	1943	25	75	
Widell, 他	1950	30	70	エミッション 8 A/cm ³ (1,030°K)

第2表 エミッションが最大になる Ba, Sr, Ca の配合比
Table 2. Composition of Ba-Sr-Ca Mixture in the Emission Maximum

研究者	年代	配合比 (モル)			エミッション		備考
		Ba	Sr	Ca	エミッション (A/cm ²)	温度 (°K)	
Huber	1941	10~70		90~30	4×10 ⁻⁵	660	Ba, Ca 二元炭酸塩
Huber	1941		40	60	10 ⁻⁴	770	Sr, Ca 二元炭酸塩
Grey	1951	47	43	10	8	1,000	配合比が 2% ちがうとエミッションが急減する
藪本, 他	1952	47	43	10			

第3表 酸化物陰極用硝酸塩の化学分析結果
Table 3. Chemical Analysis of Nitrates of Alkaline Earth for Manufacture of Oxide Cathodes

硝酸塩	分析結果	含量	Cl	Fe	Pb	水溶状	アンモニウム塩
Ba (NO ₃) ₂		99.0	tr	tr	tr	澄 明	—
Sr (NO ₃) ₂		94.12	tr	tr	tr	微 濁	—
Ca (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O		99.5	tr	tr	tr	限 度 内	限 度 内

第4表 スリーブの分光分析結果
Table 4. Spectro-Analysis of Sleeve

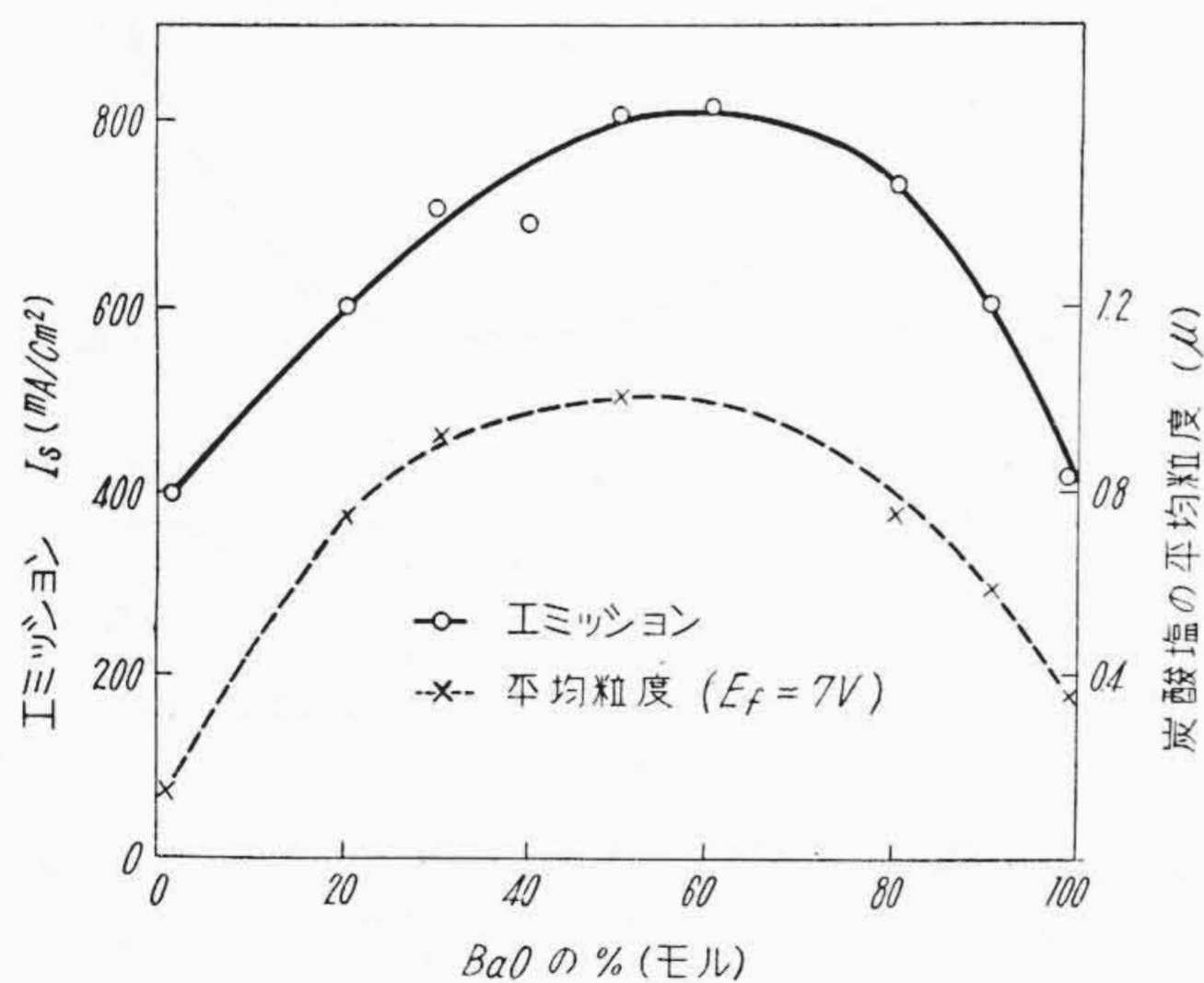
球番号	Al	Si	W	Mg	Co	Mo	Mn	Fe	Cu
Ca 40-2	~0.4	0.03	tr	<0.01	tr	+	0	0.04	tr
Ca 50-12	0.03	0.04	tr	0.08	tr	<+	0	0.05	tr
Ca 60-8	~0.5	0.04	tr	<0.01	tr	+	0	0.06	tr

(注) (1) 濃度記号 tr, <+, + の順に多くなる。
(2) 上表は寿命試験完了後のスリーブ (オキサイドは弱醋酸でとり去る) の分光分析結果を示す。

第5表 Ba, Sr 二元炭酸塩のエミッション特性
Table 5. Emission Characteristics of Ba-Sr Mixtures

研究者	エミッション Is(A/cm ²)			Is 測定条件			最適配合比		Is(BaO) Is(BaSrO)	Is(SrO) Is(BaSrO)
	BaO	SrO	BaSrO	温度 (°K)	電圧 (V/cm)	測定方法	BaO	SrO		
Benjamin, 他				1,020		直流法	37	63	0.10	0.01
Veenemans							25	75	0.18	0.05
Huber	0.6	4×10 ⁻³	6	1,020		初速度電流法	55	45	0.10	7×10 ⁻⁴
Widell, 他	0.8	0.8	8	1,030	13,000	パルス法	30	70	0.10	0.10
Widell, 他	0.6	0.7	2	1,030	3,200	パルス法	30	70	0.3	0.35
Widell, 他	0.6	0.6	1.2	1,030	2,400	パルス法	30~80	70~20	0.5	0.5
Widell, 他	0.24	0.3	0.6	1,030	1,600	パルス法	10~80	90~20	0.4	0.5
著者	0.4	0.4	0.8	1,050	2,000	パルス法	60	40	0.5	0.5

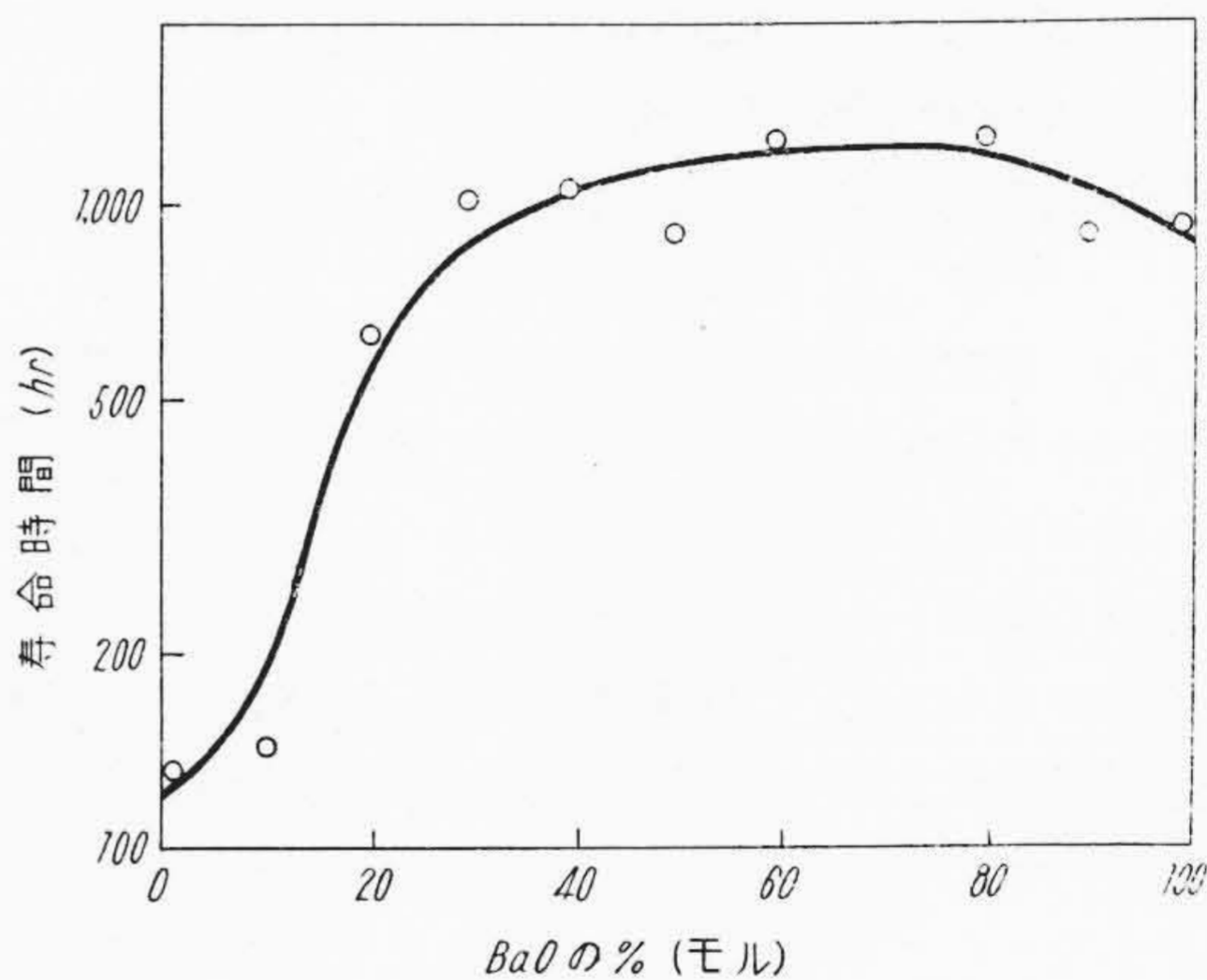
(注) Is (BaO), Is (SrO) および Is (BaSrO) はそれぞれ BaO, SrO および BaSrO のエミッションを示す。



第1図 Ba, Sr 二元炭酸塩の配合比とエミッションおよび炭酸塩粒度の関係 (試作三極管)

Fig.1. Emission Current and Size of Carbonate Particles as a Function of Composition of Ba-Sr Mixtures (Test Triode)

十分な熱活性化を行った。大体 50~200 時間で活性度が最高になるが、その間におけるエミッションの最高値の平均値 (約 10 箇) と配合比の関係を示すと第1図のごとくなる (粒度曲線については後に説明する)。この結果では BaO の配合比が 50~60% のところでエミッションが極大になっているが、従来の実験結果に比べて極大が



第2図 Ba, Sr 二元炭酸塩の配合比と寿命の関係 (試作三極管)

Fig.2. Life Characteristics as a Function of Composition of Ba-Sr Mixtures (Test Triode)

あまりシャープでない。ただし本実験におけるエミッションの測定はパルス法 (パルス幅は数 ms, 繰返し周波数は数十サイクル) によるものであり、エミッション値として陽極電圧 100V (格子も同電位) における陽極電流値を採用した。

(ii) 寿命特性 陰極温度を約 1,100°K にして行った加速寿命試験結果を第2図に示す。この場合はエミッ

ション特性の場合とちがって BaO の配合比の影響は比較的小さく、大体 BaO の配合比が 30% 以上であれば寿命特性には大きな差異が認められない。

(c) 実験結果に対する検討 まず上述の実験結果と従来の実験結果とを比較検討してみることにするが、従来 BaO の配合比と寿命特性の関係に関する研究はほとんどなされていないのでここではエミッション特性を中心に考えることにしよう。エミッション特性の中でまず問題になるのは BaO の配合比をいくらにすればエミッションが極大になるかということであるが、われわれの結果では BaO の配合比が 50~60% のときにエミッションが極大になっている。この結果は Huber など⁽⁵⁾と一致しているが、最近の Widell など⁽⁶⁾の結果とは一致していない(第1表)。また極大点のエミッション値は従来の値に比べて低い。これに対して BaO 単独のときや SrO 単独のときのエミッション値は従来の結果に比べて非常に大きい。これをわかりやすく示したのが第5表(前頁参照)であるが、つぎにこのような相異の原因を考えてみよう。考えられる原因は沢山あるが、その主要なものをあげるとつぎのようになるであろう。すなわち

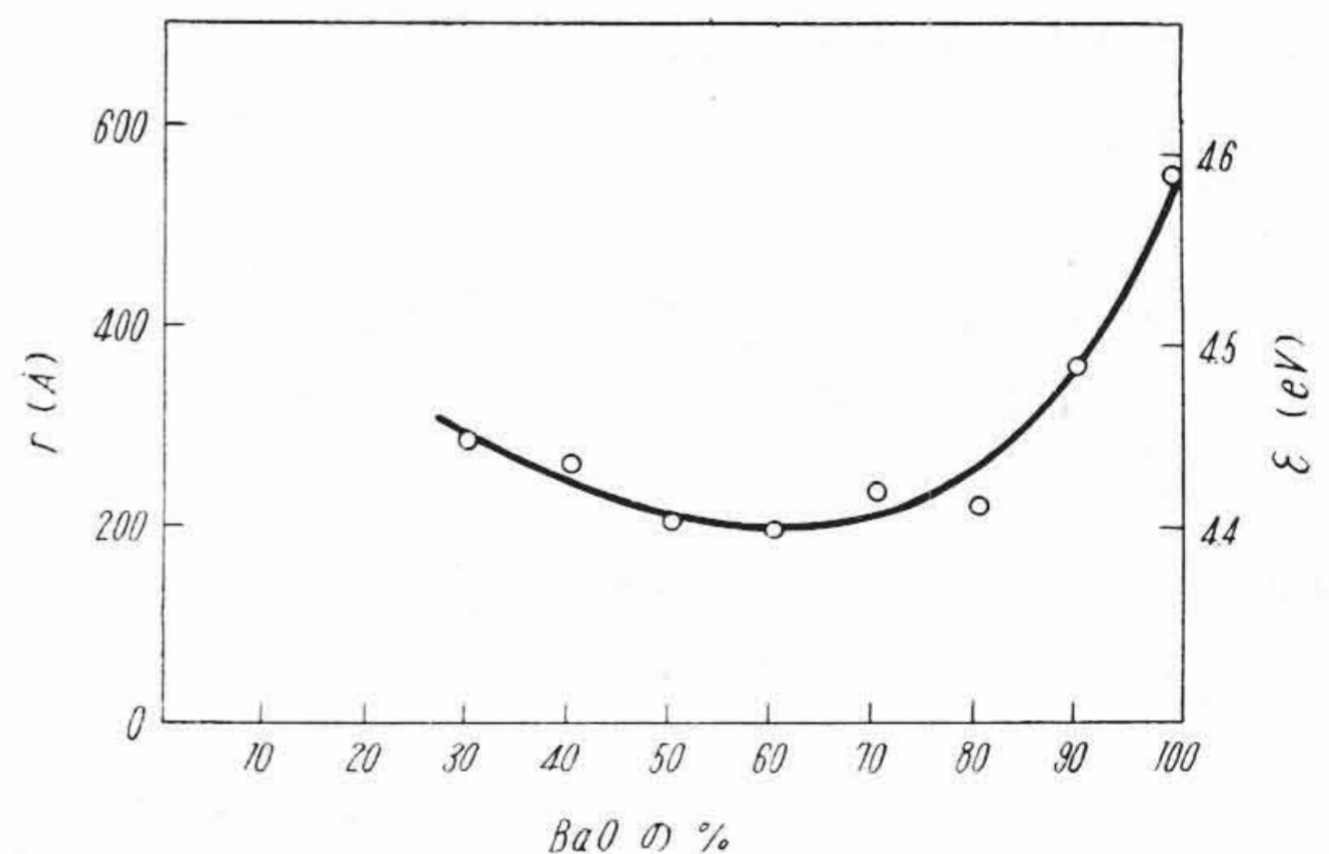
(i) 使用炭酸塩の純度 原料薬品たる硝酸塩の純度は第3表のごとくであり、また BaCO₃ 中の SrCO₃ は 1.8%, SrCO₃ 中の BaCO₃ は 1%, 配合比を変えた試料中の CaCO₃ 含量は約 0.2% である。この値からは従来の研究者達の使用した炭酸塩の純度との相異は認め難い。

(ii) 炭酸塩の結晶形状と粒度 炭酸塩の結晶形状や粒度がその生成条件の影響を非常に強くうけるということは周知の事実であるので、この点では他の研究者達の使用した試料とわれわれのそれとの間に大きな差があると考えて差支えない。第6表はわれわれの使用した炭酸塩の結晶形状と粒度(電子顕微鏡で測定)を示すが、たとえば Widell など⁽⁶⁾の試料とあきらかに相異している。しかしながらエミッションが極大になる BaO の配合比

で炭酸塩の粒度も極大になっている点は Widell などの結果と一致している(第1図)。このようなことから一応炭酸塩の結晶形状や粒度の相異が問題になるが、この点に関しては後節で詳述するごとくむしろ否定的である。

(iii) スリーブの純度 スリーブ中の不純物がエミッションに対して大きな役割を演じていることは確かであるが、この点に関するわれわれの知見が乏しいのであまりはつきりしたことはいえない。

(iv) 炭酸塩の分解条件(排気条件) BaO 単独のものは炭酸塩の分解条件によつて非常に異つたエミッション特性を示すといわれているが⁽⁸⁾(ことに分解時の陰極温度が高いと不安定な特性を示す)、この原因として BaO 結晶の粗大化があげられている⁽⁹⁾。研究者によつて BaO 単独のときのエミッション値が大きくちがっているのもこのような炭酸塩分解条件の相異、いかえれば酸化物結晶粗大化の程度の相異で説明できるように思う。酸化物結晶の大きさとエミッションの関係については未だ正確なことはわかっていないが、従来の研究結果から一応つぎのような考え方ができると思う。まず



第3図 Ba, Sr 二元炭酸塩の配合比と酸化物結晶の大きさの関係(計算)

Fig. 3. Size of Oxide Crystals as a Function of Composition of Ba-Sr Mixtures

第6表 Ba, Sr 二元炭酸塩の配合比と炭酸塩結晶の形状および粒度との関係
Table 6. Size and Shape of Carbonate Particles as a Function of Composition of Ba-Sr Mixtures

コ ッ ト 名		Ba-10	Ba-9	Ba-8	Ba-5	Ba-3	Ba-2	Ba-0
Ba : Sr (モル)		100:0	90:10	80:20	50:50	30:70	20:80	0:100
主要粒子	粒 度 (μ)	0.3	0.6	幅 0.5 長 1.0	幅 0.5 長 1.0	幅 0.3 長 1.5	幅 0.5 長 1.0	0.15
	形 状	球	球	柱	柱(針)	針	柱(針)	球
小数粒子	粒 度 (μ)	幅 0.5 長 3	幅 0.5 長 1.0	0.4	0.3	--	--	--
	形 状	針	柱	球	球	--	--	--

(注) 沈澱剤 K₂CO₃, 沈澱温度 80°C

BaO と (BaSr)O のエミッションの相異の原因であるが、佐野氏⁽¹⁰⁾や川村氏⁽¹¹⁾らの測定結果によると BaO と (BaSr)O との仕事函数値に大差がないので BaO の配合比とエミッション特性の関係は仕事函数の変化では説明できない。それゆえ活性中心の密度(遊離バリウム数)の相異によつて説明した方がよいと思う。しかるに遊離バリウム数 n_0 は次式であらわされる⁽¹²⁾。すなわち

$$n_0 = cp^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \dots \dots \dots (1)$$

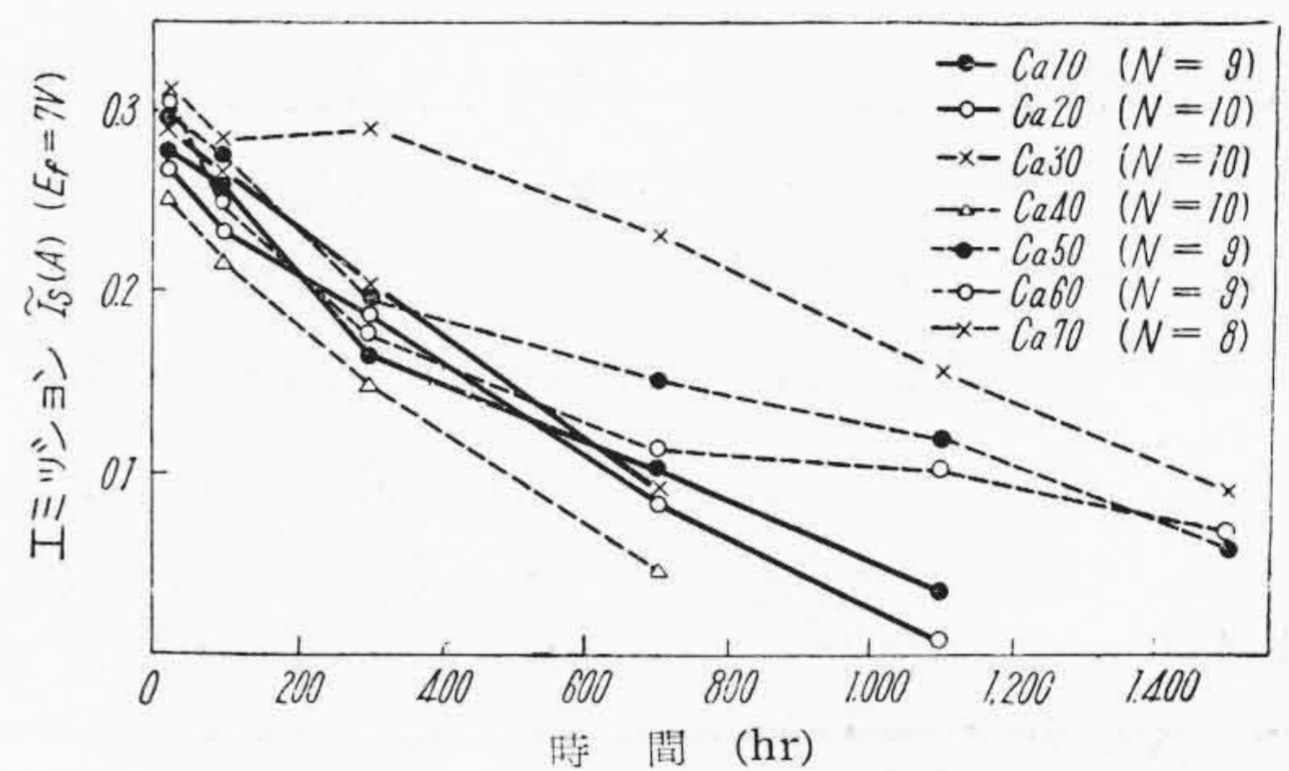
こゝに p は酸素の分圧, ϵ は 1 箇の遊離バリウムを作るに必要なエネルギー, k はボルツマン定数, T は陰極温度, C は比例定数である。

上式において ϵ は酸化物結晶の大きさ r と密接な関係があるのであるが、簡単のために ϵ と r が比例関係にあるとしよう。最近の X 線廻折による研究データなど^{(13)~(15)}によれば活性度のよいときの r は約 200 Å, ϵ は 4.4 eV であり、活性度の悪いときの r は約 2,000 Å, ϵ は 5.4 eV である。これらのデータと (1) 式をもとにして第 1 図のエミッション特性から BaO の配合比と ϵ および r の関係を求めると第 3 図のごとくなる。このような計算結果によれば BaO 単独のときの結晶の大きさは約 600 Å であり、BaSrO のそれの約 3 倍である。この値は X 線廻折から求めた値^{(14), (15)}によく一致しているので一応上述の考え方は妥当であると思う。

つぎに SrO 単独のときのエミッション特性の相異であるが、BaO と SrO のエミッションには大差がないが寿命には大差がある点より考えてつぎのようなことがいえると思う。すなわち SrO 単独の場合には SrO 中に不

純物として含まれている BaO (われわれの場合には約 1% 含まれている) がエミッション源であり、その結晶の粗大化や蒸発による消失などの相異が SrO のエミッション特性の相異となつてくるのであろう。このように考えると SrO のエミッション特性に関する研究者間の大きな相異(第 5 表)も説明できるように思う。

(v) 試験条件 第 5 表の Widell などの実験結果を例として考えてみよう。かれらの結果によれば陽極に印加するパルス電圧が高いとエミッション特性に明瞭な極大があらわれるが、陽極電圧が低いと特性が平坦になり、極大が認められなくなる。これは陽極電圧が低いと空間電荷で制限された電流を測定するようになるためであるが、こゝでわれわれの結果を Widell らの結果と比較すると陰極表面の電位傾度が同一の場合(約 2 kV/cm)に



第 4 図 Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩のエミッションの時間的变化(試作三極管)

Fig. 4. Time Variation of Emission Current of Oxide Cathode, Consisting of Mixed Crystals (BaSrCa)O (Test Triode)

第 7 表 Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩の配合比とエミッション特性および寿命特性の関係(試作三極管)

Table 7. Emission and Life of Mixed Crystals (BaSrCa)O as a Function of Composition (Test Triode)

ロット名	g_m ($\mu\bar{v}$) ($E_f=5V$)		I_s (A) ($E_f=6V$)		$\frac{\Delta g_m}{g_m}$ ($E_f=5V$)		g_m 寿命 (hr)		I_s 寿命 (hr)		$\frac{\Delta g_m}{g_m}$ 寿命 (hr)	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
Ca 10	584	129	0.25	0.07	0.19	0.14	714	440	566	328	630	356
Ca 20	595	108	0.29	0.05	0.20	0.15	*343	286	505	366	443	348
Ca 30	504	148	0.25	0.09	0.23	0.30	415	340	615	519	546	472
Ca 40	*466	37	0.21	0.04	**0.52	0.17	*310	439	432	389	337	314
Ca 50	540	39	0.28	0.03	0.12	0.05	590	548	989	579	*1,179	561
Ca 60	602	54	0.29	0.03	0.09	0.06	541	500	905	513	866	408
Ca 70	**376	118	0.29	0.05	*0.62	0.48	678	381	**1,090	157	*1,090	435
D55	533	35	0.35	0.10	0.24	0.28	1,914	760	1,480	454	1,735	550

(注) (1) D55 ロット (Ba: Sr=1:1): Ca 入りロットと製作条件がちがうが、Ca-O ロットの特性を測定しなかつたのでその代用として参考のため表にのせた。
 (2) 寿命: $g_m, I_s, \frac{\Delta g_m}{g_m}$ がある値に劣化するまでの時間を寿命と定義し、それぞれ g_m 寿命, I_s 寿命, $\frac{\Delta g_m}{g_m}$ 寿命と呼ぶことにする。
 (3) *: Ca 10 ロットの特性と 5% 以下の危険率で有意差がある。
 **: Ca 10 ロットの特性と 1% 以下の危険率で有意差がある。
 (4) 試験箇數: 各ロット 9~10 箇

はよく一致していることがわかるであろう(第5表)。これは一例であるが、その他陽極パルス電圧の Duty cycle がエミッションに影響するという実験結果⁽¹⁶⁾やエミッションの時間的減衰現象などを考慮すると試験条件の相異が研究者間の実験結果の相異となつてあらわれる可能性は容易に想像できる。

最後に寿命特性について少しのべておこう。本実験の結果では BaO の配合比が 30% 以上であれば配合比による寿命特性の差異は少ないが、このことは酸化物陰極の寿命を決定する因子は単純な酸化物結晶の粗大化や活性中心の蒸発などではないことを示唆しているように思う。寿命の問題については前報告⁽¹⁾で詳述したが、これらの結果から今回の実験でも寿命は陰極をとりまく周囲条件(たとえば管内残留ガスや電極からの放出ガスの影響)によつて決定され、BaO の配合比の効果がマスクされてしまったと考えてよいであろう。また SrO 単独でも一時的には非常によいエミッション特性を示している点などから考えて酸化物表面層における BaO の挙動がエミッション特性や寿命特性に重要な役割を演じてい

るように思えるが、この問題に関しては今のところ正確な実験結果は何もない。

(3) Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩の配合比とエミッション特性および寿命特性の関係

(a) 実験方法および実験結果 使用した硝酸塩の純度を第3表, スリーブの分光分析結果を第4表に示す(二元炭酸塩の場合と同じ)。実験球も二元炭酸塩の場合とほぼ同様である。寿命試験は陰極温度 1,100°K, 陽極電圧 $E_p=100V$, 格子電圧 $E_g=0V$ の条件で行つた。第7表および第4図(前頁参照)は第8表の配合比をもつた球のエミッションや寿命特性(特性の測定方法については附録参照のこと)を示すが、これらの結果からは三元炭酸塩における CaO 混入の効果は認められない。第9表は標準二極管による実験結果(従来最良だとされている配合比について実験した)であるが、やはり CaO の効果は認められない。

(b) 実験結果に対する検討 最近の報告⁽⁷⁾によれば CaO を入れた三元炭酸塩のエミッションは二元炭酸塩に比べてはるかによいということであるが、われわれの

第8表 実験に使用した Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩の配合比(試作三極管)
Table 8. Composition of Ba-Sr-Ca Mixtures for Manufacture of Oxide Cathodes of Test Triode

配合比 (モル)	ロット名	Ca-0	Ca-10	Ca-20	Ca-30	Ca-40	Ca-50	Ca-60	Ca-70
		Ba	53	45	40	35	31	28	26
Sr		47	40	35	30	27	26	23	21
Ca		0	15	25	35	42	46	51	55

(注) (1) 沈澱剤 Na_2CO_3 , 沈澱温度 60°C
(2) X線廻折の結果では Ca-0~Ca-20 は霰石型の結晶が, Ca-30~Ca-70 は霰石型と方解石型の2種の結晶がみられる。

第9表 Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩のエミッション特性(標準二極管)
Table 9. Emission Characteristics of Oxide Cathode, Consisting of Mixed Crystals (BaSrCa)O, as a Function of Composition (Standard Diode)

製作月	配合比(モル)			I_p (mA) ($E_f=6.5V$)		I_p' (mA) ($E_f=4.5V$)		ΔI_p (mA) ⁽³⁾		試験箇數	スリーブ
	Ba	Sr	Ca	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ				
								\bar{x}	σ		
1	57	39	4	48.1	2.84	42.3	1.94	2.94	0.76	8	注(1)
	52	48	0	47.8	2.96	42.9	0.61	2.50	0.90	8	注(1)
2	56	37	7	46.6	1.67	40.0	3.35	3.30	1.68	10	注(1)
	57	39	4	47.3	2.10	40.4	2.79	3.45	1.11	10	注(1)
3	56	31	13	44.9	2.10	37.1	5.13	3.88	1.67	8	注(1)
	52	48	0	45.3	3.27	38.5	4.20	3.37	0.46	8	注(1)
4	56	39	6	46.2	2.54	43.9	2.96	1.16	0.66	9	注(2)
5	56	39	6	43.3	1.83	*32.9	3.57	*5.11	1.82	9	注(2)

(注) (1) スリーブの分析結果 Si 0.17%, Mg 0.13%, Al 0.02%, Mn 0.11%, Fe 0.04%, S 0.001%
(2) スリーブの分析結果 Si 0.08%, Mg 0.035%, Mn 0.17%, Fe 0.14%, Cu 0.005%, S 0.007%
(3) $\Delta I_p = \frac{(I_p - I_p')}{2}$ ただし I_p, I_p' 測定時の $E_p=40V$
(4) *: 製作月4のロットと1%以下の危険率で有意差がある。

結果では CaO の効果は認められなかった。この原因は色々あるであろうが、やはり前述のように陰極をとりまく周囲条件が適正をかけたために CaO の効果がわからなくなつたと考えた方が無難であろう。このことは配合比が同じでも製造年月のちがいによつては結果がちがつてくるという第9表の結果や、別の機会に製作した Ca-0 ロット (D55 ロット) がほかのロットに比べて非常によい結果を示している第7表の結果、あるいは最適配合比附近の CaO の配合比が2% ちがえばエミッションが急減するという Grey⁽⁷⁾ の結果などから推測できる。なおわれわれの結果では 50% 前後の Ca を混入してもエミッション特性や寿命特性は通常の配合比のもの (Ca-0~Ca-10) と大差がないが、この結果は酸化物陰極のエミッションや寿命に対して配合比以外の影響が大きいことを示すばかりでなく、酸化物陰極中の BaO の役割に関しても一つの示唆を与えるように思う。この点に関しては別の機会に報告したい。

〔III〕 共沈炭酸塩と混合炭酸塩のエミッション特性および寿命特性

現在普通に行なわれている炭酸塩の製法は共沈法である。たとえば二元炭酸塩の場合には Ba(NO₃)₂ と Sr(NO₃)₂ を所定の配合比に混合し、これを水にとかし、炭酸アルカリを投入して (BaSr)CO₃ を作るのが普通である。以前には BaCO₃ と SrCO₃ を別々に作り、これを所定の配合比に混合するという混合法が用いられていたが、混合炭酸塩は共沈炭酸塩よりエミッション特性がよくなかつたので次第に使用されなくなつてきた。しかしながら混合炭酸塩は結晶粒子の調整が容易であり、同一生成条件下では第6表からもわかるように共沈炭酸塩

より細かい結晶がえられるので平滑な陰極面を作りたいときには好都合である。また共沈、混合の問題は酸化物陰極の研究の基本的事項でもあるのでこゝにそのエミッション特性および寿命特性の問題をとりあげてみた。

第10表は本実験に使用した共沈炭酸塩および混合炭酸塩の Ba, Sr の配合比 (重量比) を示すが、原料たる硝酸塩の純度やスリーブの純度などは前節の試料と同一のものである。まず標準二極管による結果を示すと第11表および第12表(次頁参照)のごとくなる。この結果からわかるように本実験では混合炭酸塩のエミッション特性は共沈炭酸塩に比べてよい傾向にある。

つぎに同様な試料を用いた試作三極管の結果を示すと第13表および第5図(次頁参照)のごとくなる (特性の測定条件については(附録)を参照のこと)。この結果ではエミッション特性はもちろん寿命特性も混合炭酸塩と共

第 10 表 実験に使用した共沈炭酸塩と混合炭酸塩の Ba, Sr の配合比

Table 10. Composition of Ba-Sr Mixtures for Manufacturing of Oxide Cathode, Consisting of Mixed Ba-Sr Carbonates or Mechanical Mixture of the two Carbonates

ロット名 配合比(1)	M 73		D 73		M 55		D 55		M 37		D 37	
	Ba	70	70	50	50	30	30	30	30	70	70	70
Sr	30	30	50	50	70	70	30	30	30	30	30	30
炭酸塩の 生成方法(2)	混合	共沈	混合	共沈	混合	共沈	混合	共沈	混合	共沈	混合	共沈

(注) (1) 重量比
(2) 沈澱剤 Na₂CO₃, 沈澱温度 80°C

第 11 表 共沈炭酸塩と混合炭酸塩の排气直後のエミッション特性の比較 (標準二極管)

Table 11. Emission Characteristics of Mixed Ba-Sr Carbonates and Mechanical Mixtures of the two Carbonates after Having Finished the Exhausting Processes (Standard Diode)

ロット	特性		I _p (mA) (E _f =6.5V)		I _p ' (mA) (E _f =4.5V)		ΔI _p (mA)		試験筒数
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ			
M 73	47.1	3.37	39.0	9.87	3.70	3.20	8		
D 73	46.6	2.09	**24.8	10.1	†10.9	4.35	8		
M 55	45.6	4.82	39.2	7.08	3.17	2.08	9		
D 55	46.8	1.49	32.1	8.75	**7.33	4.48	9		
M 37	47.0	2.70	35.0	12.7	6.00	6.46	8		
D 37	45.6	1.93	33.4	8.95	6.12	4.78	8		
混合炭酸塩*	46.6	3.86	37.8	10.2	4.25	4.42	25		
共沈炭酸塩*	46.4	1.92	**30.2	10.0	†8.10	4.95	25		

(注) (1) **: M 73 と D 73 間, M 55 と D 55 間, または混合炭酸塩と共沈炭酸塩間の特性に 5% 以下の危険率で有意差がある。
†: M 73 と D 73 間, M 55 と D 55 間, または混合炭酸塩と共沈炭酸塩間の特性に 1% 以下の危険率で有意差がある。
(2) *: 混合炭酸塩... (M 73+M 55+M 37), 共沈炭酸塩... (D 73+D 55+D 37)

第 12 表 共沈炭酸塩と混合炭酸塩のエージング後のエミッション特性の比較 (標準二極管)
 Table 12. Emission Characteristics of Mixed Ba-Sr Carbonates and Mechanical Mixtures of the two Carbonates after Having Finished the Ageing Processes (Standard Diode)

特性 ロット	I_p (mA) ($E_f=6.5V$)		I_p' (mA) ($E_f=4.5V$)		ΔI_p (mA)		試験筒数
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	
M 73	44.6	4.20	41.4	2.90	1.65	0.58	8
D 73	43.3	4.20	35.2	10.5	4.10	5.18	8
M 55	41.2	1.67	38.8	2.18	1.22	0.54	9
D 55	44.0	3.00	38.3	5.79	2.83	2.82	9
M 37	41.8	5.50	39.6	4.33	1.06	0.47	8
D 37	41.5	3.71	37.6	4.03	1.94	1.15	8
混合炭酸塩	42.5	4.28	39.9	3.38	1.31	0.59	25
共沈炭酸塩	43.0	3.76	37.0	7.35	*2.91	3.56	25

(注) (1) *: 混合炭酸塩の特性と 5% 以下の危険率で有意差がある。
 (2) エージング条件 $E_f=7.2V$, $E_p=0V$, 1h

第 13 表 共沈炭酸塩と混合炭酸塩のエミッション特性および寿命特性の比較 (試作三極管)
 Table 13. Emission and Life of Mixed Ba-Sr Carbonates and Mechanical Mixtures of the two Carbonates (Test Triode)

特性 ロット	g_m (μS) ($E_f=5V$)		I_s (A) ($E_f=6V$)		$\frac{\Delta g_m}{g_m}$ ($E_f=5V$)		g_m 寿命 (h)		I_s 寿命 (h)		$(\frac{\Delta g_m}{g_m})$ 寿命 (h)		試験筒数
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	
M 37	503	95	*0.24	0.07	0.10	0.04	**440	290	**350	300	**640	280	8
D 37	610	43	0.29	0.03	0.11	0.14	**640	130	**380	190	**710	210	9
M 55	518	114	0.38	0.03	0.26	0.17	2,080	1,070	1,690	880	2,080	970	9
D 55	533	35	0.35	0.10	0.24	0.28	1,910	760	1,480	450	1,730	550	7
M 73	610	33	0.38	0.05	0.08	0.07	*1,270	470	1,160	350	1,250	400	10
D 73	617	49	0.39	0.03	0.09	0.08	*990	800	960	750	1,050	800	8
混合炭酸塩	566	79	0.38	0.05	0.16	0.16	1,670	920	1,430	720	1,670	850	27
共沈炭酸塩	578	60	0.37	0.08	0.16	0.21	1,450	910	1,220	670	1,390	770	24

(注) *: D55 の特性と 5% 以下の危険率で有意差がある。
 **: D55 の特性と 1% 以下の危険率で有意差がある。

沈炭酸塩の間に差を認め難い。しかしながら共沈と混合のいかんをとわず BaO の配合比と寿命の関係は認められ、BaO と SrO の配合比が 50 対 50 附近が長寿命である。BaO が 70% くらいになつても割合長寿命であるが、30% 程度になると著しく短寿命になる。このような結果は前節と全く同様である。

従来混合炭酸塩のエミッションの悪い理由として炭酸塩の分解に高温度、長時間を要すること、あるいはそのために酸化物結晶の粗大化が起りやすいことなど^{(13)~(15), (17), (18)}があげられているが、われわれの実験結果ではこのような欠点は認められなかつた。第 6 図は本実験に使用した試料の炭酸塩分解特性の一例であるが (電離真空計で真空度の変化を測定した)、炭酸塩分解開始時のヒータ電流 (真空度が急激に劣化しはじめたときのヒータ電流を分解開始温度の目安とした) も共沈と混合の

第 14 表 共沈炭酸塩と混合炭酸塩のエージング時間の比較 (試作三極管)

Table 14. Ageing Time of Mixed Ba-Sr Carbonates and Mechanical Mixtures of the two Carbonates (Test Triode)

ロット名	エージング時間 (h)		試験筒数
	\bar{x}	R	
M 37	20	100	8
D 37	25	100	9
M 55	25	100	9
D 55	50	100	7
M 73	30	100	10
D 73	15	20	8

(注) 活性度が最高になるまでの動作時間をエージング時間と定義する。

間に差が認められない。また第14表は活性度が最高になるまでの時間、すなわちエージング時間を示すが、やはり共沈炭酸塩と混合炭酸塩の間に大きな相異はない。また排気直後の混合炭酸塩のエミッションが共沈炭酸塩よりもよい点や結晶の粗大化を起しやすいといわれているBaOの配合比の高い混合炭酸塩でその傾向が強い点なども従来の考え方と一致しないようである。この理由はあきらかでないが、炭酸塩分解条件(われわれの場合の分解時の最高陰極温度は約1,300°Kである)や活性化条件の差異だけでは説明できそうもない。このことは前節のBaO単独のエミッションが従来の値よりよいという結果(高温で、長時間で分解するとBaO単独のエミ

ッションは一般に悪くなる)やBaOの配合比が高くても寿命特性に大差がないという結果などから推察できる。このような実験結果から従来簡単に正しいと信ぜられていることのうちにも案外問題があることがわかるであろう。酸化物陰極の実験的検討の困難さを示す一例である。

〔IV〕 炭酸塩の結晶形状や粒度のエミッション特性および寿命特性に与える影響

炭酸塩の結晶形状や粒度とエミッションの関係を最初に問題にしたのは Benjamin ら⁽¹⁸⁾であるが、かれらの報告によれば針状で約7μの結晶を使用するとエミッションがよいということである。その後この問題は二三の人達^{(19)~(21)}によつてとりあげられたが、結晶の性状とエミッションの関係については未だ結論はでていないようである。われわれもはなはだ断片的であるが、炭酸塩結晶の性状とエミッション特性および寿命特性の関係を調査してきたので以下に報告しよう。

(1) Ba, Sr 二元炭酸塩

同一条件下で生成した二元素炭酸塩の結晶形状や粒度

第 15 表 Ba, Sr 二元炭酸塩(共沈)の配合比と炭酸塩結晶形状および粒度との関係

Table 15. Size and Shape of Carbonate Particles as a Function of Composition of Ba-Sr Mixtures

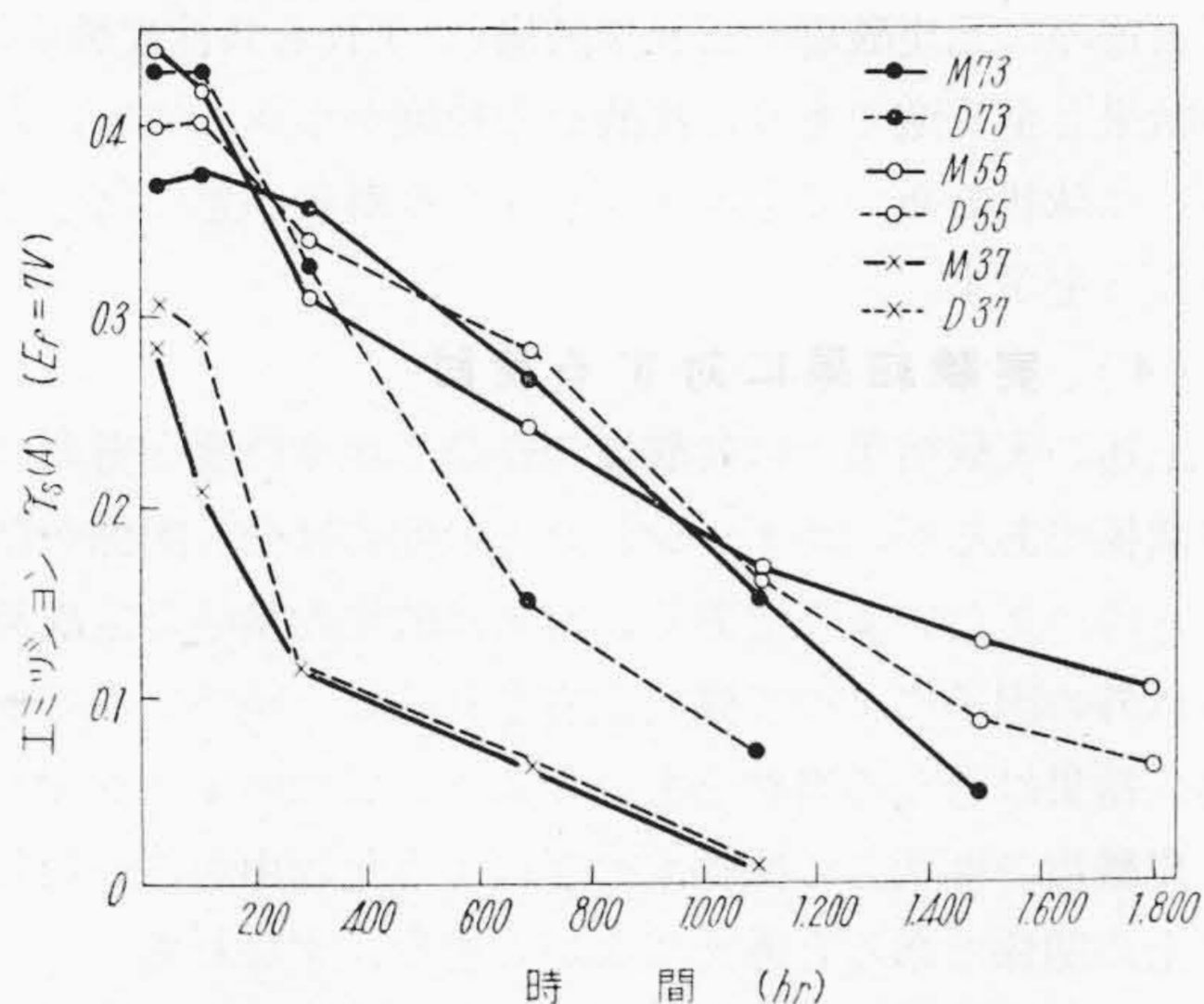
ロット名		D73	D55	D37
Ba : Sr (重量)		70 : 30	50 : 50	30 : 70
主要粒子	粒度(μ)	幅長 0.4 2.0	幅長 0.4 0.7	0.2
	形状	針	柱(球)	球
小数粒子	粒度(μ)	—	幅長 0.5 1.5	幅長 0.2 0.5
	形状	—	針	柱

(注) 沈澱剤 Na₂CO₃, 沈澱温度 80°C

第 16 表 炭酸塩の沈澱温度と結晶の大きさおよびエミッションとの関係 (UY-76)

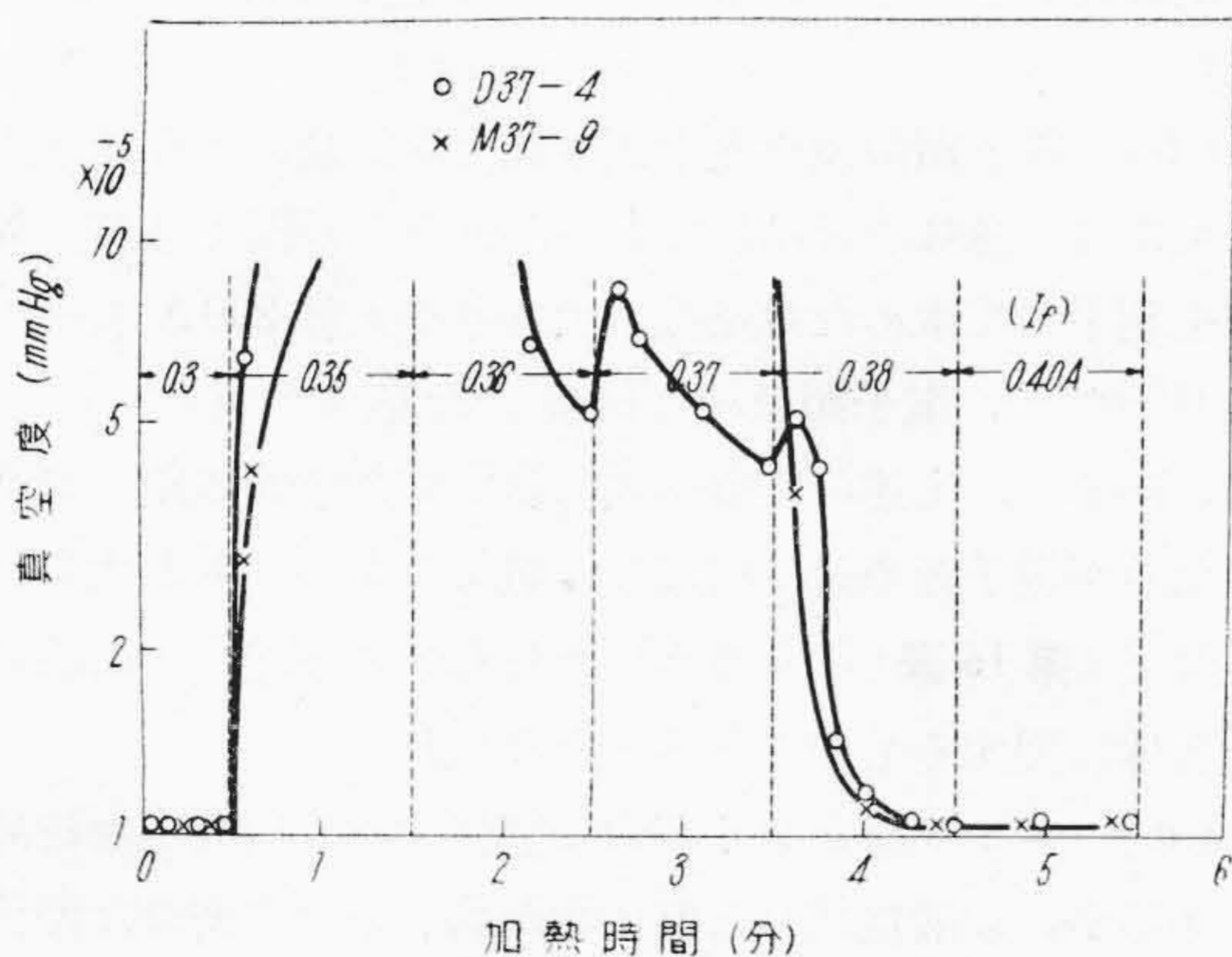
Table 16. Size of Carbonate Particles and Emission as a Function of Precipitation Temperature (UY-76)

沈澱温度 (°C)	エミッション (mA)		炭酸塩粒度 (μ)	試験筒数
	\bar{x}	σ		
30	98.0	10.6	3.6	9
40	95.5	3.7	3.8	6
50	90.0	4.7	3.5	7
60	88.0	5.5	6.8	9
70	98.0	13.7	9.2	9
80	100.0	3.2	5.2	10
90	80.2	7.9	5.3	9
100	92.0	12.6	4.0	9



第 5 図 共沈炭酸塩と混合炭酸塩のエミッション特性の時間的变化(試作三極管)

Fig. 5. Time Variation of Emission Current of Mixed Ba-Sr Carbonates and Mechanical Mixtures of the two Carbonates (Test Triode)



第 6 図 共沈炭酸塩と混合炭酸塩の炭酸塩分解特性
Fig. 6. Curves Showing Decomposition of Mixed Ba-Sr Carbonates and Mechanical Mixtures of the two Carbonates

第17表 Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩の配合比と結晶形状および粒度との関係
Table 17. Size and Shape of Carbonate Particles as a Function of Composition of Ba-Sr-Ca Mixtures

ロット名		Ca 0	Ca 10	Ca 20	Ca 30	Ca 50	Ca 70
Ba : Sr : Ca (モル)		53:47:0	45:40:15	40:35:25	35:30:35	28:26:46	24:21:55
主要粒子	粒度 (μ)	幅長 0.4 3.0	幅長 0.8 3.0	幅長 0.8 2.0	幅長 0.8 1.5	幅長 0.3 1.5	幅長 1.0 3.0
	形状	針	針	針	針	針	針
小数粒子	粒度 (μ)	—	0.8	0.6	0.5	0.5	—
	形状	—	銀杏葉	銀杏葉	球	銀杏葉	—

(注) 沈澱剤 Na_2CO_3 , 沈澱温度 60°C

とエミッション特性の関係については [II] (2) (c) で詳細にのべた通りである。すなわち粒度と配合比の関係曲線はエミッションと配合比の関係曲線によく一致しており、エミッション極大の配合比で粒度も極大になっている。これは沈澱剤として K_2CO_3 を用いた場合の結果であるが、 Na_2CO_3 を用いた場合も同様である (第15表(次頁参照))。

つぎに BaO と SrO の配合比が1対1である二元炭酸塩について炭酸塩の沈澱温度と結晶の大きさ (針状結晶の長さを示すが光学顕微鏡で測定した) およびエミッションの関係調べたが、第16表(次頁参照)のごとくこれらの間にはなんらの関係も認められなかった。

(2) Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩

第17表は [II] (3) の実験に使用した Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩の配合比と結晶粒子の形状および大きさ (電子顕微鏡で測定) の関係を示す。この結果では CaO の配合比が相当大きく変化しているにもかかわらず結晶形はいずれも針状である (中には二元炭酸塩でみられなかった銀杏葉状の結晶が若干みられる)。大きさは二元炭酸塩の場合より大きく、針状といつても幅が広く角ばった感じのものが多く、これらの結果を第7表および第4図のエミッション特性および寿命特性と比較するとこれらの間にはなんら明瞭な関係は認められない。しいていえば結晶粒の小さい Ca-20~Ca-50 ロットの方が結晶粒の大きい Ca-10 や Ca-70 ロットよりエミッション特性や寿命特性が悪いようであり、傾向としては上述の二元炭酸塩の場合と一致している。

(3) 共沈炭酸塩と混合炭酸塩の比較

前述の結果からわかるように同一生成条件下では BaCO_3 , あるいは SrCO_3 単独のときの方が両者の共沈炭酸塩より結晶粒が小さく形も球状のものが多く、しかしながら前述のごとく混合炭酸塩のエミッション特性や寿命特性は共沈炭酸塩と大差がなく、むしろわれわれの結果では混合炭酸塩の方がすぐれている。このような結果

は上述の二元炭酸塩や三元炭酸塩 (いずれも共沈炭酸塩) の結果と全く逆であり、炭酸塩の粒度が小さくても、あるいは球状であつてもエミッションや寿命が悪くならないことを示す。

(4) 実験結果に対する検討

上述の実験結果では炭酸塩の結晶形状や粒度と寿命は無関係であるが、エミッションとの間には全く関係がないとはいえないようである。寿命は酸化物陰極の生成条件以外の因子によつて強く左右されることが多いので上述の結果はむしろ当然ともいえよう。またエミッションと炭酸塩の性状との関係もつぎのような理由から一応見掛上の関係であると考えてよいと思う。すなわち

(a) 炭酸塩の結晶形状や粒度は炭酸塩の生成条件、すなわち沈澱剤の種類、沈澱温度、溶液の濃度、水素イオン濃度、不純物、あるいは機械的攪拌混合の条件などの差異によつていちじるしくかわることは周知の事実であるが、研究者がちがつてもエミッション特性の一致したデータが案外多い (この場合研究者によつて炭酸塩の生成条件がかわつていると考えても差支えないであろう)。

(b) 電子顕微鏡や光学顕微鏡で単結晶のようにみえても本当の意味の単結晶であるかどうか疑問である。X線を利用して求めた単結晶の大きさが大体 200\AA 前後であり^{(13)~(15)}, 電子顕微鏡で観察した値より常に小さい点、あるいは上述の実験結果において光学顕微鏡で観察した値が電子顕微鏡で観察した値よりもいくらか大きい点など (第16表) より考えてわれわれの測定は小結晶の集合体に関するものであるとみなされる。

(c) エミッションや寿命に関係するのは酸化物結晶であるが、炭酸塩結晶と酸化物結晶との間に密接な関係があるかどうかは疑問である。Benjamin など⁽¹⁷⁾ は炭酸塩粒子がそのままの大きさに酸化物になると考えているが、その後の Eisenstein ら^{(13), (15)} の結果によれば炭酸塩結晶と酸化物結晶の間にはなんらの関係もなく、

第 18 表 蓆酸塩および BaN₆ 入り炭酸塩のエミッション特性および寿命特性 (試作三極管)

Table 18. Emission and Life of Oxalate and Carbonate Containing BaN₆ (Test Triode)

特性 ロット名	g_m (μC) ($E_f=5\text{V}$)		I_s (A) ($E_f=6\text{V}$)		$\frac{\Delta g_m}{g_m}$ ($E_f=5\text{V}$)		g_m 寿命 (h)		I_s 寿命 (h)		$\frac{\Delta g_m}{g_m}$ 寿命 (h)		筒数
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	
A 0	580	40	0.40	0.01	0.12	0.10	3,330	1,130	3,330	1,130	3,330	1,130	7
A 1	560	64	0.38	0.06	**0.28	0.11	**1,150	680	**1,220	690	**1,320	630	7
A 5	586	180	0.36	0.10	*0.39	0.28	**1,340	560	**1,460	650	**1,550	610	8
A10	*535	22	**0.32	0.06	0.10	0.06	2,890	1,410	2,640	1,060	2,820	1,360	8
T80	571	54	0.37	0.02	0.08	0.03	2,620	1,210	2,600	1,240	2,610	1,210	8

(注) (1) *: AO ロットの特性と 5% 以下の危険率で有意差がある。
 **: A0 ロットの特性と 1% 以下の危険率で有意差がある。
 (2) A0~A10 の BaCO₃, SrCO₃ および BaN₆ の配合比はそれぞれつぎの通りである。
 A0....52:48:0, A1....52:48:2, A5....52:48:10, A10....52:48:20

酸化物結晶の大きさは主として排気時や活性化時,あるいは動作時に到達する最高陰極温度および時間に関係するということである。

(d) 炭酸塩の性状は炭酸塩や酸化物のスリーブへの附着力,陰極表面の平滑性,炭酸塩分解時の収縮度,あるいは分解速度などに影響するといわれているようであるが,従来の結果からみてこれらの特性が直接エミッションや寿命に関係するとは思えない。

(e) 混合炭酸塩と共沈炭酸塩との結晶形状や粒度には非常に大きなちがいがあがるが,同一配合比のものではエミッション特性や寿命特性に大差がない。さらに両者の配合比とエミッションや寿命との関係は非常によく似ている。

このようなことから考えて現状では炭酸塩結晶の性状とエミッションの関係はむしろ否定的である。

[V] 蓆酸塩やバリウムアザイド混入炭酸塩,その他のエミッション特性および寿命特性

酸化物陰極のエミッション向上策としてたとえば炭酸塩の代わりに蓆酸塩を使用する方法や BaN₆, Ni 粉末などを炭酸塩に混入する方法などが提案されているが,これらの方法についても若干検討してみたことがあるのでこの機会に報告したいと思う。

(1) 蓆酸塩

蓆酸塩は分解時に大量の CO を発生するので反応の系から酸素をおいだすのに都合がよい⁽²²⁾。このため通常の炭酸塩より酸化物陰極のエミッションによいとされているが,以下われわれの実験結果を示そう。

(a) 生成方法 Ba, Sr の等モル硝酸塩(純度は第 3 表と同じ)に蓆酸アンモンを投入して作った(沈澱温

度 80°C)。その結晶は電子顕微鏡でみると柱状であり,大きさは約 2 μ である。

(b) 実験結果 試作三極管による実験結果を示すと第 18 表の T80 ロットのごとくなる(試験条件などは三元炭酸塩などの場合と同じ)。この結果では通常の炭酸塩(A0 ロット, D55 ロットなど)と大差がない。

(2) BaN₆ 入り炭酸塩

BaN₆ は低温で熱分解しやすいのでこれを炭酸塩中に混入しておくのと排気中の加熱で容易に遊離バリウムができエミッションも早くよくなるというのが BaN₆ 入り炭酸塩の効能書⁽²³⁾であるが,試作三極管によるわれわれの実験結果を示すと第 18 表のごとくなる。この結果では BaN₆ を 2~17% 混入してもエミッションや寿命特性はよくなっていない(比較の対象として特性の非常によい A0 ロットをもつてきたので BaN₆ 入りのものが悪いような結果になつているが, A0 ロットと同様な D55 ロットなどと比較するとそれ程大きな差がない)。

(3) 金属粉末混入炭酸塩

炭酸塩中に Ni, Zr, Ti などの還元性金属粉末を混入すると活性度がますといわれているが⁽²⁴⁾, Ni および Zr 粉末を混入したわれわれの実験では通常のものとの差を認めえなかつた。

[VI] 結 言

以上においてわれわれがいままで実験した酸化物陰極の生成条件とエミッション特性および寿命特性にかんする結果の概要を報告したわけであるが,これらの結果から酸化物陰極の生成条件とエミッション特性や寿命特性との関係を論ずる場合には酸化物陰極をとりまく外圍条件,いゝかえれば酸化物陰極真空管の製作条件や試験条件などの影響が非常に重要であるということが判る

と思う(ことに寿命特性にかんしてその感が深い)。従来の実験結果の不一致もこのような外圍条件の相異を考慮すれば相当程度説明できることはたとえば Ba, Sr 二元炭酸塩の配合比とエミッションの関係にかんする研究結果からあきらかである。また従来簡単に正しいと信ぜられていたことでも詳細に調べてみると案外問題があるということもたとえば上述の混合炭酸塩のエミッション特性や寿命特性のデータや、あるいは炭酸塩結晶の形状や粒度とエミッション特性の関係にかんする研究結果などから判るであろう。このようなことを考えると結局つぎのようなことがいえると思う。すなわち真空管の製作技術が向上し、陰極をとりまく外圍条件の制御がより容易になつたり、あるいは外圍条件の影響がよりあきらかになつたりすればいままでエミッション特性や寿命特性に明確な有意差を認めることができなかつたことでも差がでてくるようになつたり、あるいはまた現状では差が認められていても本質的に差のないことがあきらかになつてくることもありうるであろう。したがって本報告でのべたような問題は機会あるごとに検討さるべき問題だと思う。本報告執筆の動機もまさにこの点にあるのであつてこの意味において本報告がなんらかの参考になれば筆者の望外の喜びである。

終りにあたり本研究遂行に際し御指導を賜つた日立製作所中央研究所沢田博士、茂原工場橋本博士、水野主任に深く感謝する次第である。

〔附録〕 エミッション特性や寿命特性の測定条件

(1) 試作三極管

I_s (エミッション).... $E_p=E_g=100V$ のときの電流値を I_s とする (パルス法で測定)

g_m (相互コンダクタンス).... $E_p=180V, E_g=-2V$ の条件で測定する

Δg_mヒータ電圧 E_f を $\pm 0.5V$ かえたときの g_m の変化量

g_m 寿命.... $E_f=6.0V$ で測つた g_m が $250\mu\bar{V}$ に劣化するまでの時間を寿命と定義する

I_s 寿命.... $E_f=7.0V$ で測つた I_s が $0.12A$ に劣化するまでの時間を寿命と定義する

$\left(\frac{\Delta g_m}{g_m}\right)$ 寿命.... $E_f=6.0V$ で測つた $\left(\frac{\Delta g_m}{g_m}\right)$ が 0.8 に劣化するまでの時間を寿命と定義する

寿命試験およびエージング.... $I_f=0.38A$ (ヒータの

定格は $0.30A$, 大体 $1,100^\circ K$ になる),

$E_p=100V, E_g=0V$ の条件で行う

(2) 標準二極管 (ASTM 標準二極管と同一構造)

I_p (陽極電流).... $E_f=6.5V, E_p=40V$ の条件で測定する

I_p' (陽極電流).... $E_f=4.5V, E_p=40V$ の条件で測定する

ΔI_p $(I_p-I_p')/2=\Delta I_p$ より計算する

エージング.... $E_f=7.8V, E_p=40V$ (負荷 $100V-20W$ ランプ) の条件で1時間行う

参考文献

- (1) 北川: 日立評論 35, 65 (昭 28-8), 35, 67 (昭 28-10), 35, 75 (昭 28-11)
- (2) H. D. Arnold: Phys. Rev. 14, 70 (1920)
- (3) H. Simon: Zeits. f. Techn. Phys. 8, 434 (1927)
- (4) M. Benjamin and H. P. Rooksby: Phil. Mag. 15, 810 (1933)
- (5) G. Herrmann and S. Wagener: The Oxide Coated Cathode 2, 220 (1951)
- (6) E. G. Widell and R. A. Hellar: J. App. Phys. 21, 1115 (1950)
- (7) L. E. Grey: Nature 167, 522 (1951)
- (8) 藪本, 水間: 電気三学会連大 11.14 (昭 26-11)
- (9) 川村, 他: 電子放射と半導体 250 (昭 25)
- (10) 佐野: 通信学誌 27, 166 (昭 18-2)
- (11) 西堀, 川村, 平野: 数物誌 23, 37 (昭 16)
- (12) 川村, 他: 電子放射と半導体 219 (昭 25)
- (13) A. Eisenstein: J. App. Phys. 17, 434 (1946)
- (14) 島津: 物理学会第5回年会 (昭 25-11)
- (15) E. Yamaka: J. App. Phys. 23, 498 (1952-4)
- (16) J. Nakai, 他: Tech. Rep. of Osaka Univ. 3, 79 (1953)
- (17) M. Benjamin and H. P. Rooksby: Phil. Mag. 15, 810 (1933), 16, 519 (1933)
- (18) W. G. Burgers: Z. Physik 80, 352 (1933)
- (19) 有住, 他: 応用物理 17, 115 (昭 23-5)
- (20) 甘粕, 他: 通研成果報告 283号 (1952-12)
- (21) 拔山, 他: 電気三学会 26回連大 12.2 (昭 27-5)
- (22) J. P. Blewett: J. App. Phys. 10 (1939-10)
- (23) 帝国発明協会: 真空管特許総覧 87 (昭 19)