

高亮度热电子发射材料*

李 学 丹

(浙江大学信息与电子工程系)

主题词: 热电子发射、阴极材料。

内容提要: 对于电子束仪器, 一方面需要高亮度, 另一方面又需经常暴露于大气, 因此必须寻找适合的热电子发射材料。分别介绍了稀土金属的硼化物, 过渡元素的碳化物和氮化物的热发射特性, 亮度特性和寿命等。因其具有高熔点、低逸出功、稳定的化学性和较高的电导率, 从而得知LaB₆和HfC是最理想的材料。最后指出, 薄膜阴极的寿命问题需经进一步深入研究。

大型真空仪器, 如电子显微镜, 与LSI和VLSI加工有关的电子束微细加工仪器以及表面分析仪器等, 它们对于热电子发射源(阴极)的要求是, 一方面由于高亮度电子束的需要, 要求高的发射电流密度; 另一方面由于需经常暴露大气。因此要求阴极在常温下、大气中, 其化学性稳定。由于后者的原因, 至今较多的仍采用发射电流密度不高的钨阴极, 而不能采用通常在真空电子器件中用的较多的活性阴极, 如氧化物阴极、钽钨阴极等。因此, 必须寻找适用于上述仪器中的新的热电子发射材料。

一、热电子发射特性

热电子发射阴极是最早使用的一种阴极。固定的热电子发射规律符合Richardson—Dushman公式, 即发射电流密度 J_s 与材料的逸出功 ϕ , 被加热的温度 T 之间有下列关系

$$J_s = AT^2 \exp(-e\phi/KT)$$

式中, e 是电子的电荷量; K 是波尔兹曼常数; A 为常数, 其理论值为120安/厘米²·K²。根据材料及表面状况等的不同, 实测值大多在10¹—10⁵安/厘米²·K²之间。

由上式可见, 为了获得高的发射电流密度的阴极, 需选用具有低逸出功和高熔点的阴极材料。考虑到阴极的寿命, 它的工作温度 T 比熔点 T_v 要低得多。为了比较, 我们取它的蒸汽压为一定时(例如10⁻³帕)的温度 T 作为工作温度。从上式可见, 决定 J_s 大小的主要是比值 ϕ/T 的数值, 现今作 F , 我们称 F 为品质因素。它可用来评价材料的热发射性能。显然, 品质因素愈高, 则材料的热发射电流密度愈大, 即亮度愈高。

表1列出了某些元素的热电子发射特性。表中括号中的 T 值是按65%的熔点值计算所得。从中可见, 对于单质材料来说, Ta和W是较好的发射材料。注意到表中Cs的逸出功最低, 但因 T_v 也很低, F 值低, 故它不是一种好的热电子发射材料。

二、硼化物、碳化物和氮化物的热发射特性

稀土元素的硼化物, 过渡元素的碳化物和氮化物, 它们具有共同的特点是具有较高的熔

表 1

单 质	T_v (K)	T (K)	Φ (电子伏)	$\Phi/T(\text{eV/K}) \times 10^3$
Sr	1045	(679)	2.59	3.81
Y	1775	(1154)	3.10	2.69
Zr	2123	(1380)	4.05	2.93
Nb	2741	(1782)	4.30	2.41
Mo	2888	(1877)	4.60	2.41
Cs	302	(196)	2.14	10.92
Ba	998	(649)	2.70	4.16
La	1193	(775)	3.50	4.52
Gd	1585	(1030)	3.07	2.98
Tb	1629	(1059)	3.00	2.83
Dy	1680	(1092)	3.09	2.83
Ho	1734	(1127)	3.09	2.74
Er	1770	(1151)	3.12	2.71
Lu	1925	(1251)	3.30	2.84
Hf	2495	(1622)	3.90	2.40
Ta	3271	2720	4.25	1.56
W	3653	2830	4.55	1.61
Os	3300	(2145)	4.83	2.25
Tb	2024	(1316)	3.40	2.58

点, 较低的逸出功, 具有较稳定的化学性和较高的电导率等。因此它们有良好的热电子发射材料。表 2 列出了某些硼化物、碳化物和氮化物的热电子发射特性^[1]。其中 φ_{120} 表示测定材料在某个温度下的发射电流密度, 然后用上述公式计算所得的 φ (取 $A = 120$ 安/厘米²·K²)。表中的 φ 和 A 均为实测值, 括号中的 T 值是按65% T_v 计算所得, 相应的 φ_{120}/T 也用括号表示。从中可见, 对于硼化物、六硼化物比二硼化物为好, 而六硼化物的顺序是 LaB_6 、 CeB_6 、 GaB_6 。对于碳化物, HfC 和 ZrC 是很好的热电子发射材料, 其次是 TaC 和 TiC 。对于氮化物, 比之前二类, 其发射要小些, 但也是一种较好的热发射材料。目前对于电子显微镜来说, 国外用块状(粉末压制)的 LaB_6 作阴极材料已有商品, 国内也正在研究之中。对于碳化物和氮化物, 国内外也正在研究之中, 特别是碳化物。

三、碳化物薄膜材料的热电子发射特性

如将过渡元素的丝料在碳氢化合物中加热, 进行所谓碳化处理, 即表面生成一层碳化物, 这样就组成碳化物薄膜阴极。例如, 将作为基底的 Ta 材在 CH_4 气氛中加热到高温, CH_4 在 Ta 表面分解, 并与 Ta 反应生成 TaC ^[2]。又如, 在 C_2H_6 蒸汽中(从 -20 — 70°C , 其蒸汽压约 10^{-2} — 14^{-4} 帕), 将 Ta 、 Zr 、 Hf 、 Nb 等丝料置于 100 — 1 帕的 C_2H_6 蒸汽中, 将材料加热至 65 — 85% 熔点温度, 进行碳化, 可获得 TaC 、 ZrC 、 NbC 等薄膜^[3]。

表 2

样 品	φ (eV)	A(安/厘米 ² , K ²)	φ_{120} (电子伏)	T (K)	T _v (K)	$\varphi_{120} \times 10^3 / T$
W	4.42	37.0	4.71	2830	3680	1.66
B ₄ C/Pt	3.98	19.4	4.28	1930	2720	2.22
HfC/Pt	3.60	228	3.46	2550	4220	1.36
HfC/Ta	2.89	17.7	3.31	2550	4220	1.30
TiC/Pt	4.16	163	4.10	2140	3340	1.92
TaC/Pt	3.82	4.01	4.54	2470	4270	1.84
NbC/Ta	4.10	72.3	4.20	2400	3870	1.75
ZrC/Ta	3.65	181	3.56	2480	3690	1.44
WC/Ta	4.42	244	(4.30)	(1990)	3060	(2.16)
YB ₆ /Ta	3.85	99.3	(3.88)	(1870)	2870	(2.07)
CeB ₆ /Ta	2.92	87.7	(2.97)	(1850)	2850	(1.61)
GaB ₆ /Ta	3.31	159	3.26	180	2770	1.79
LaB ₆ /Ta	2.37	3.17	2.95	1860	2800	1.59
MoB ₂ /Ta	3.69	1.11	(4.30)	(1740)	2620	(2.52)
HfB ₂ /Ta	3.61	6.06	(4.20)	(2290)	3520	(1.83)
W ₂ B ₅ /Ta	5.19	1.62×10^6	(4.12)	(1720)	2640	(2.40)
ZrB ₂ /Ta	4.22	146	4.19	1920	3470	2.18
ZrN/Ta	3.81	110	3.82	2000	3250	1.91
HfN/Ta	4.43	5082	3.88	1720	3580	2.25
NbN/Ta	4.79	3381	(431)	(1670)	2570	(2.58)

或者也可采用在气体放电中溅射(或反应溅射)的方法,在基底材料表面镀上一层所需材料的薄膜。如以LaB₆作靶材,在Ar中进行简单的直流二极溅射法可在Ta、W等基底表面镀上一层LaB₆薄膜〔4〕其它还有化学气相沉积等方法。

用于电子显微镜的阴极,通常有两种结构,即所谓发夹式,或在发夹阴极顶端点焊上一小针尖而组成尖端阴极(尖端灯丝)。用上述碳化的方法制备的材料所构成的各种阴极,其亮度和温度的关系如图1所示。图中列出了LaB₆、W等材料,以作比较。由亮度和Richardson—Dushman公式可估算出 φ 、A和 φ_{120} ,见表3〔5〕。可见TaC、HfC、NbC的发射性能比W为好。特别是HfC最好,它可和硼化物材料中最好的LaB₆相竞争。

为了估算阴极的寿命,必须知道在使用温度下的材料的蒸发速率。对于高熔点的碳化物和氮化物,它们的资料很少。如参照有关文献〔6〕,则可估算其寿命。图2列出了有关材料的蒸发速率和温度的关系曲线。根据图1、图2可估算其寿命。表4列出了电子显微镜中,当电压为75千伏,亮度为 1×10^6 安/厘米²·Sr时,丝径从120微米减少到80微米时的各种阴极的寿命。可见HfC的寿命特别长,其次是LaB₆。反之,也可考虑在相同寿命的条件下估算其亮度,见表5〔5〕。

对于薄膜阴极,目前国内外尚在研究之中,还未实用化。其主要原因仍是寿命问题,它与成膜方法、工艺条件、材料、纯度、晶粒大小以及密度等因素有关,有待进一步研究。

四、结 论

综上所述,硼化物的LaB₆和碳化物的HfC是优良的热电子发射材料。前者已实用化,后

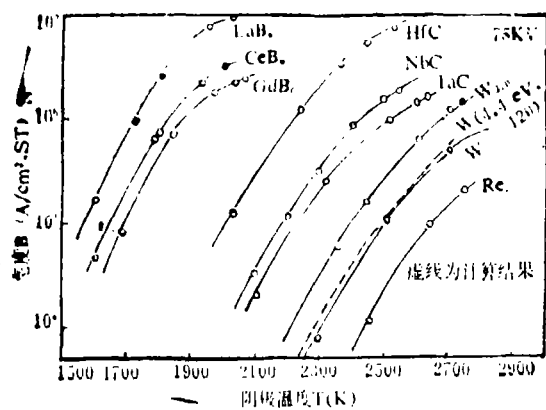


图 1

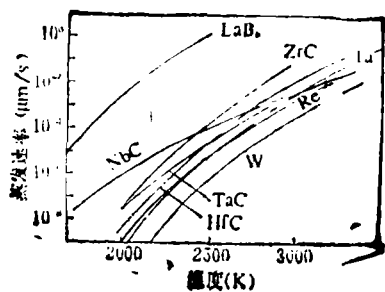


图 2

表 3

样 品	Φ (eV)	A (安/厘米 ² ·K ²)	Φ_{120} (eV)	T (K)	T _v (K)	$\Phi_{120} \times 10^3 / T$
W	4.42	37.0	4.71	2830	3680	1.66
W ₃₁₀	4.11	56.5	4.29	2830	3680	1.52
Re	5.12	485	4.80	2646	3440	1.82
TaC	3.36	7.64	3.95	2470	4270	1.60
TaC	4.11	314	3.90	2470	4270	1.58
NbC	4.07	418	3.81	2400	3870	1.59
HfC	2.23	0.325	3.53	2550	4220	1.38
HfC	2.58	3.18	3.38	2550	4220	1.32
HfC	3.16	24.8	3.51	2550	4220	1.38
HfC	3.49	107.9	3.57	2550	4220	1.40
LaB ₆	2.42	31.7	2.63	1860	2800	1.42
CeB ₆	2.94	200	2.86	1850	2850	1.55
GdB ₆	2.51	7.06	2.94	1820	2770	1.62

表 5

材 料	温 度 (K)	亮 度 (安/厘米 ² ·Sr)
W	2700	4×10^5
W ₃₁₀	2700	1×10^5
Ta	2520	2.7×10^5
TaC	2420	6×10^5
HfC	2430	4×10^5
NbC	2230	3×10^5
LaB ₆	1720	1.6×10^5

表 4

材 料	温 度 (K)	蒸发速率 (微米/秒)	寿 命 (小时)
W	2900	1.5×10^{-4}	40
W ₃₁₀	2700	2×10^{-5}	290
TaC	2490	3×10^{-5}	194
HfC	2200	3×10^{-7}	19400
NbC	2420	7×10^{-5}	83
LaB ₆	1700	1×10^{-6}	580

者尚未见实用，有待深入研究。同时对薄膜阴极的寿命问题必需研究其原因及解决办法。

另外,二元碳化物TaC—HfC、TaC—ZrC⁽⁶⁾和二元硼化物LaB₆—BaB₆⁽⁷⁾的热发射特性研究也受到人们的兴趣。

参 考 文 献

- (1) Yada, K. Proc. 11th Int. Congr. Electron Microsc., Kyoto (1986)227
- (2) 万英超, 真空科学与技术, 7(1987)261
- (3) Yada, K. J. Electron Microsc., 31(1982)349
- (4) 李学丹, 万超英, 浙江大学学报, 20, (1986)54
- (5) Yada, K. and Shimoyama, H. J. Electron Microsc., 34(1985)147
- (6) Kotelnikov, R. B. et al., Cho-Koyuten Zairyo Binran (in Japanese), Nichi-So Tsushinsha, Osaka, (1977)
- (7) 山之内和彦, 真空(日), 18(1975)3

(上接第13页)

当控制单元计数40时,或非门输出低电平,电机停转。控制单元具有正、反转预置数、复位清零等多种功能。

调整电源脉冲频率为1千赫,电机步距角为1.5°时,60°角旋转只需0.04秒。不考虑电路延迟及运动惯性,快门的动作时间非常短。

二、实验运行结果与讨论

在快门装入系统前进行了初步操作实验。试验结果表明,本机构符合设计要求。快门反应灵敏、准确、重复性好,档板的动作时间可控制在0.1秒以内。调节档板与分子束源喷口的距离,采用适当的档板材料可减少档板对束源的热扰动;对于垂直式束源来说,档板下面加防护盖是防止砷对轴承污染的有效手段;由于采用脉冲驱动,为今后的电子计算机控制外延生长提供了有利条件。利用限位器还可实现手动操作。

总之,新型快门的出现将有助于高质量分子束外延生长及自动化生长过程的实现。可以减少操作者的工作强度、减少误差、提高设备运动的可靠性、生长工艺的重复性;还可以使用在新型设备上。

本工作是在李希宁先生的精心指导下完成的,并得到成淑英、夏成明、崔维鑫等同志的帮助及中国科学院半导体研究所的支持,在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 李希宁等, 真空技术, 2(1978)168
- (2) Junming Z. et al, Thin Film Proc. of the 1986 China-Japan Symp. (1986)
- (3) 吴述尧等, 真空科学与技术, 1—2(1981)168
- (4) 易金瑞等, 稀土钴永磁材料及应用论文集, 电子工业出版社(1983)