

逸出功的某些特性*

张恩虬

(中国科学院电子学研究所,北京)

摘要 在实用热阴极中,测量得的发射常数值经常小于 $120\text{A}/\text{cm}^2\text{T}^2$. 这是由于逸出功有一分布所致,而不是由于电子遇到表面势垒时的反射. 用单晶面测量时,理论和实验值便相符了. 事实上发射来源于已穿透进势垒的表面电子. 这些电子既不能进入真空,也不能在金属导带中自由运动,否则不同晶面便不可能有不同的逸出功. 异族元素的吸附增加表面电子的数目和能量,因而使逸出功下降.

关键词 热阴极;逸出功;发射常数;表面势垒;表面电子

一、Richardson 方程

描述热电子发射的方程,便是 Richardson 方程. 在推导此方程时,假定固体表面有个势垒,其高度即逸出功 ϕ , 当电子的能量大于 ϕ 时,就都能发射到真空来. 因此电流密度 j 可以写成

$$j = \frac{2G\pi me k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{e\phi}{kT}} \quad (1)$$

式中,令

$$A_R = \frac{2G\pi me k^2}{h^3} = 120 \text{ (A}/\text{cm}^2\text{T}^2) \quad (2)$$

h 为 Planck 常数, k 为 Boltzmann 常数, e 为电子电荷, m 为电子质量, T 为绝对温度. 可是用(1)式绘直线以测量发射常数 A_R 时,其数值总是比(2)式中的理论值 120 为小(见表 1 多晶部分),而对于钡系统的实用热阴极,其值则更小(见表 2). 虽然从测量技术的角度看, A_R 是不易测得准确的,其原因在文献[3]中有详细论述,但这个偏小的总趋势却是明确无疑的.

为了解决上述的矛盾,人们提出电子反射的概念. 当电子遇到表面势垒时,由于电子具有波动性,即使其能量 E 高于逸出功 ϕ , 也不是全部都发射出来,而仍有一部分被势垒所反射(见图 1). 因此

$$A_R = 120(1 - R) \quad (3)$$

式中 R 称为反射系数. 这样问题便缓和了. 可是解 Schrödinger 方程,可得图 1 中 $x < 0$ 处的

* 1988 年 4 月 13 日收到, 1988 年 8 月 2 日修改定稿.

表 1 各种金属的逸出功和发射常数
(文献[1]中的数据很多, 这里只列出有代表性的)

晶面	金属	ϕ_R (V)	A_R (A/cm ² T ²)	作者	年代
多晶	Mo	4.20±.02	55	R. Wright	1941
多晶	W	4.4	40	M. Nichols	1941
多晶	Ta	4.1	60	A. L. Rieman	1934
100	Mo	4.40±.02	125±10	О. Д. Проторов и др.	1966
110	Mo	5.00±.03	308±20	С. Т. Сабиров	1974
100	W	4.55	100	А. Абеу	1968
110	W	5.03±.02	200±10	К. Ж. Жанабергенов	1971
111	W	4.40±.03	65	К. Ж. Жанабергенов и др.	1973
110	Ta	4.82±.05	110±10	Р. Я. Катилова и др.	1970

表 2 各种钨钨阴极的 ϕ 和发射电流 (在 1360K 激活, 工作 50 h 后测量^[23])

阴极类型	李查孙法		拒斥场法		1418K 1.5kV 电流 (A/cm ²)	ϕ_{eff} (eV)
	ϕ_R (eV)	A_R (A/cm ² T ²)	ϕ_F (eV)	10—90%宽度 (eV)		
飞利浦 A	1.78	16	2.23	0.19	15	2.03
飞利浦 B	1.77	3	2.27	0.26	6	2.14
飞利浦 M ¹⁾	1.67	5	1.93	0.16	21	1.99
飞利浦 M (6000h 后)	1.45	0.5	2.74	0.25	6	2.14
S/M ²⁾ M (4:1:1)	1.67	6	1.79	0.16	32	1.94

1) M 为表面蒸上铍, 钨, 钨, 铯等金属

2) S/M 为美国 Spectra-Mat. 公司.

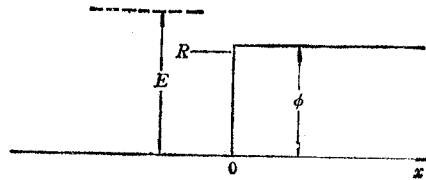


图 1 能量 E 高于势垒 ϕ 的电子仍有反射

$$R = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \phi/E}}{1 + \sqrt{1 - \phi/E}} \right)^2 \quad (4)$$

从上式可以看出, 同一能量 E 的电子, 遇到低 ϕ 时 R 小, 而遇到高 ϕ 时 R 大. 可这理论推断刚好与表 1 和和表 2 中的实验数据方向相反. 以逸出功低而著名的氧化物阴极, 测得的 A_R 则更小, 常常落在 0.05 之间, 按 (3) 式计算, $R = 0.999$. 这样大的反射是不易理解的. 因此, 引进反射概念之后, 还不能算明确而彻底地解决了问题.

二、逸出功的分布

上节的讨论是假定逸出功是单值的。但电子发射的不均匀性,早就被电子显微镜所观察到了,称为碎鳞效应。后来 Haas 和 Thomas 用扫描低能电子探针法直接测出逸出功分布的数值^[4]。大量的研究表明:许多实用阴极,包括多晶的纯金属发射体,都具有分布的逸出功。在这种情况下,用(1)式计算 j 时,逸出功低的地方负载电流大,而这部分的面积是很小的,但我们用的却是阴极的全部面积,因而导致 A_R 值的普遍偏小。卞彭假定逸出功按高斯式分布和 $R = 0$,从理论上也可以证明 A_R 偏小^[5]。由此可见,发射时的电子反射并不是 A_R 偏小的唯一解释。

如果把有分布的逸出功看成是单值的,则用(1)式绘直线来求得的 ϕ_R 也是偏小的(比较表 2 第二和第四列),且它们和发射电流密度没有一一对应的关系(表 2 第二和第六列)。但用场发射拒斥场法,则所得的 ϕ_F 能较好地对应于发射电流密度(表 2 第四和第六列)。第五列 10—90% 宽度表示逸出功不均匀的程度,与第六列参看可知,凡是不均匀程度大的,其总发射电流密度都小。值得注意的是,第四行经 6000 h 寿命后的阴极,其 A_R 最小, ϕ_R 也最小。这就是说,只有几个低逸出功的发射中心能在寿命过程中保存下来,但此时的发射电流密度也很小了。因此, ϕ_R 这个数值,不能正确地反映出阴极的实际活性水平。

用逸出功的分布来反映阴极的活性水平要说较多的话,而且当阴极激活不良或寿命快终了时,其逸出功的分布都不是高斯式的,这样就更不好表示了。可是无论从理论上,抑或从实用的观点看,逸出功应该是反映阴极活性水平的参数。为此阴极工作者提出一种较为简单而实用的方法,即测量饱和电流密度,用(1)式计算 ϕ 。这样得到的 ϕ 便能反映出阴极的实际活性水平,称为有效逸出功 ϕ_{eff} (其值示如表 2 第七列)。 ϕ_{eff} 实质上就是该阴极逸出功的单值当量。这样一来,电子反射系数又不见了。曾海山等人将伏安特性的过渡区看成是一部分发射中心先行饱和,随着阳极电压的升高,又一部分发射中心达到饱和,每个发射中心都用(1)式描述,用电子计算机处理便能从过渡区伏安特性得到逸出功分布,其数值和用扫描低能电子探针法直接测得的相当接近^[6]。由此可见,如果分别考虑单个发射中心,(1)式也是符合实际的。

三、单晶面的性质

最能肯定地判定电子反射在 Richardson 方程中是否应该出现就是单晶面的实验。制成单晶面可以得到大面积而且逸出功为单值的发射体。用单晶面所测得的 A_R ,其值颇接近于理论值 120。有的甚至比理论值还大(见表 1 单晶部分),尽管还有零散,但总趋势却是明确无误的。这样一来,以(1)式描述热电子发射,无须引进(3)式。可是由于电子的波动性,它们从一个媒质过渡到另一媒质时总是存在反射的。为什么 R 不在 Richardson 方程中反映出来呢?弄清这个问题,不但有助于了解逸出功的本质,而且对表面科学,也是有意义的。

当固体在真空中沿特定晶面解理时,处于解理面上的电子失去了周期场的对称性,向真空处略为移动,使新系统的表面能达到最低,其电荷分布如图 2 所示.从图中可以看出,这部分电子实质上已进入了表面势垒之中.即使这些电子的能量 E 低于势垒高度 ϕ ,但解 Schrödinger 方程,可知在 $x > 0$ 处找到电子的几率 P 为

$$P = DD^* e^{-\frac{2\sqrt{2m\phi}}{\hbar} x} \quad (5)$$

式中 D 为穿透系数, D^* 为其共轭值.这样,表面电子云与固体外层的正离子便形成双电层.从物理图象看,固体内的电子,通过双电层,并且脱离表面正离子的吸力而到达真空成为自由电子,是要作功的.这个功就是逸出功.凡是原子密度大的晶面,其对电子的吸引力也大,因此 ϕ 也高.

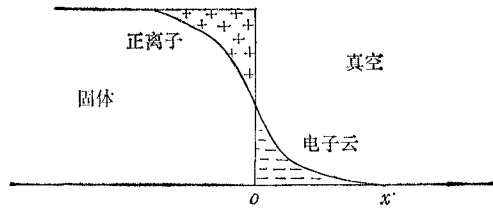
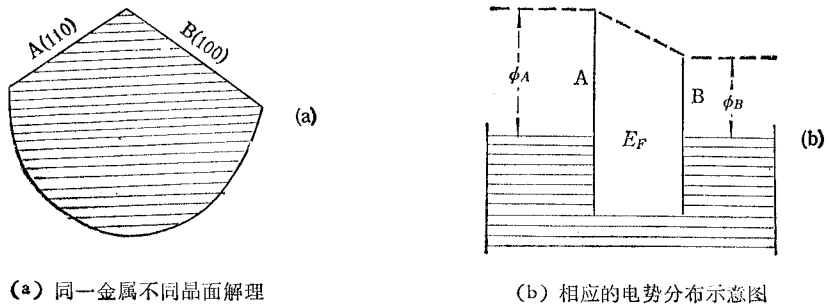


图 2 固体在真空中解理时的电荷分布

处在固体表面的电子虽然可以运动,但还不能算是真空中的自由电子.它们是属于该晶面的.图 3 表示从不同晶面解理的金属钨,晶面 A 高 ϕ ,晶面 B 低 ϕ .由于金属体内只有一个 Fermi 能级,这两个晶面之间便存在着电势差(在不同金属连接的情况下称为接触电势差).它所产生的电场即通常所称的碎鳞场.这个真空空间的电场,是由不同大小的双电层所产生的.虽然真空中有电场,但处于 B 面上的电子,因 B 面的正离子吸力很强,不可能自由地通过真空而到达 A 面,使两晶面间的逸出功抹平.这个图象可以说明为什么多晶金属发射体会有逸出功的分布.



(a) 同一金属不同晶面解理

(b) 相应的电势分布示意图

图 3

四、电子逸出的细节

双电层外边的电子,虽然不象固体内部的导带电子那样,可以在固体内到处自由移

动,但二者并不是绝对孤立的,它们经常处在交换关联的状态。导带电子中动能大的,可以克服双电层中的电场而转化为表面电子;表面电子如果失去动能,也可以被双电层吸引回去而转化为导带电子。但无论表面电子也好,导带电子也好,都服从 Fermi-Dirac 的统计规律。这是表面与体内共同之点。

当阴极受到热激发时,表面和体内电子的动能都同时增加。但是表面电子已经处在真空之中,当其动能增加至足以克服该表面的正离子的总力场而到达无穷远时,即成为发射电子。换句话说,能克服势垒 ϕ 而成为真空中的自由电子。这样的过程与当初推导(1)式时的考虑是完全一致的,所以(1)式中不出现电子反射系数。不过当时对表面的状态还很不清楚,没有阐明体内电子与表面电子的异同罢了,现在就明白了。电子从固体媒质过渡到真空媒质,发生在导带电子通过双电层而补充发射了的表面电子的过程中。此时是存在反射的,但不出现在(1)式中,因为(1)式中的 j 是已经发射出来的电流密度,并不包括电子传递的方式在内。

五、场致发射

场致发射激发的方式不同,但所激发的同样是晶面外边的电子。当外加电场很强时,势垒变得很窄,如果其厚度小于(5)式中的 x ,而在 x 处找到电子的几率又是可观的话,便会有足够的发射。用物理图象来说明:场发射是外加电场双电层中的微观电场与表面电子的相互作用。当外电场足够强时,便有一部分电子能脱离双电层的羁绊而成为真空自由电子。所以,与热发射的情况一样,在描述场发射的 Fowler-Nordheim 方程中,也不出现反射系数。场发射的金属尖很细,但它包含着许多不同的晶面,因而在荧光屏上显示出鲜明的图象,说明每个晶面是独立地发射的。在针尖上的表面电子分布是不均匀的,虽然在外强场的作用下,这些电子也不会沿针尖表面自动调整,因而将不同的逸出功抹平。这情况与在三节中所讨论的完全一致。

六、异族元素的吸附

当金属基底吸附了异族元素时,其逸出功有很大的改变。基底表面电子的延伸距离约为数个埃,恰好与异族元素的直径大致相当。异族元素落到基底之后,与基底发生作用;而且因基底和真空之间的不对称性,吸附原子本身的电子云也发生变化。如果吸附的是电负性较小的元素,例如铯、钡等,它们本身也放出电子,而且那些电子的能量也比较高,在这种情况下所形成的新系统,其逸出功就小。反之,如果吸附原子的电负性较大,例如氟、氧等,它们将基底的表面电子吸引到其空着的轨道之中,使表面电子数目减少,能量也下降,这样的新系统便使逸出功增大。当覆盖度很小时,虽然表面上的异族元素不多,但 ϕ 下降却很快;这是因为此时 ϕ 并不均匀,低 ϕ 表现突出,使测得的平均 ϕ 偏小。

王宁和王鼎盛将对碱金属合适的胶体模型和对过渡金属合适的薄膜线性缀加法平面波结合起来,计算铯在钨(100)晶面上的复盖度与 ϕ 的关系曲线,得到与实验相符的结果^[7]。计算得的钨晶外电子数与覆盖度的关系示如表 3。从表中可以看出,钨晶外的电子

数是随着覆盖而增加的(第三列),说明钨的作用逐步变小,而铯的作用逐步增大。到达覆盖度为 0.7—0.8 时,所增加的电子数约与未覆盖前钨的表面电子数相当,此时逸出功达到最低,也接近于铯金属的数值,即表面的性质已基本被铯所取代。第五列还表示有一小部分电子渗入钨晶体内,这是吸附所需要的。他们的计算还表明,覆盖度的变化基本上不影响 Fermi 能级(文献[7]中图 4),即所谓 Fermi 能级的表面钉扎。这说明他们的模型是可取的。

表 3 钨晶外电子数与覆盖度的关系

覆盖度	胶体起始 应含电子数	W 晶体外的 电子数	覆盖后所增加 的电子数	由胶体渗入 W 晶体内电子数
0	0	0.5422	0	0
0.3	0.2326	0.7387	0.1965	0.0361
0.5	0.3877	0.9156	0.3734	0.0143
0.7	0.5427	1.0709	0.5287	0.0135
0.8	0.6203	1.1417	0.5995	0.0208

参 考 文 献

- [1] В. С. Фоменко, эмиссионные свойства Материалов, Справочник, Киев, Наукова Думка, 1981.
 [2] D. Jones, D. Mcneely, L. W. Swanson, *Applications of Surf. Sci.*, 2 (1979), 232.
 [3] 刘学恣, 阴极电子学, 科学出版社, 1980.
 [4] G. A. Hass, R. E. Thomas, *Surf. Sci.*, 4 (1966), 64.
 [5] 卞彭, 电子学通讯, 1977 年, 总 39 期, 第 10 页.
 [6] 曾海山, 杨凌云, 叶毓林, 电子科学学刊, 10(1988)2, 167—175.
 [7] 王宁, 王鼎盖, 电子科学学刊, 8(1986)6, 408—415.

SOME PROPERTIES OF THE WORK FUNCTION

Zhang Enqiu

(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing)

Abstract That for practical emitters the measured values of the constant in Richardson's equation are always less than $120 \text{ A/cm}^2\text{T}$ is due to the nonuniformity of work function not to the reflection of electron at the surface potential barrier. For monocrystal faces, the measured and theoretical values agree. In fact, emission comes from those surface electrons already penetrated into the potential barrier before excitation. These surface electrons can neither move freely through vacuum nor through conduction band of the metal, otherwise different crystal faces would not have different work functions. The adsorption of foreign atoms increases the energy and number of the surface electron and then lowers the work function.

Key words Thermionic cathode; Work function; Emission constant; Surface potential barrier; Surface electron