

一种计算热阴极蒸发率的方法*

郭文湘

(中国科学院电子学研究所)

(一) 引言 用晶体振荡法测量阴极蒸发率,一般是把阴极当作点蒸发源^[1,2].这可能是为了便于计算蒸发率.在其它报道,例如文献[3]中,阴极则被当作是平面元蒸发源,蒸发物接受器被当作是阴极面法向上某处的一个平面元.

本文采取有效措施克服了晶体因温度变化引起的振荡频率漂移(晶体谐振频率漂移)对测量蒸发率的影响.这不仅提高了测量蒸发物引起的振荡频率变化(晶体谐振频率变化)的精确度,而且允许晶体距离阴极比较近,即在晶体接受蒸发物的面积不变的情况下,单位时间内接受蒸发物的量增多了.本文在把阴极当作平面元蒸发源,在接受蒸发物的面积比较大的条件下,导出了计算阴极蒸发率的公式及公式的不精确度,并介绍了具体应用的情况.

(二) 计算的前提条件 假设从阴极刚蒸发的分子与已在外界的蒸发分子处于平衡状态,则蒸发率等于凝结率.若使蒸发出去的分子尽量不返回,则可以测得蒸发率(凝结率)^[4].数值上这就是平衡状态下已蒸发分子对阴极的碰撞率.计算平衡状态下的气体分子对平面元的碰撞率,就是通常计算平面元蒸发源蒸发率的方法.

下面分析一下阴极蒸发的具体情况.考虑阴极蒸发率的上限(最大蒸发率)小于 10^{16} 原子/cm²/s(如果蒸发的是钡原子,这相当于小于 2.3×10^{-6} g/cm²/s),则相应的阴极蒸发物的蒸汽压低于 10^{-4} 托^[5].若取蒸发分子的有效直径为 5×10^{-8} cm,温度高于1000K,则平均自由程大于90 cm.设阴极大小为一般实际被测阴极,且阴极处于真空中,于是若把阴极蒸发看作是处于平衡状态的分子由容器中经过小孔逸出至真空^[6],则由于平均自由程远大于阴极尺度这一条件,容器中的分子的平衡状态就可以被认为不受分子逸出的影响(尽管容器中分子的总数会缓慢地减少),而且可以认为分子是以泻流方式逸出的.因此蒸发率的计算就归结为相应的蒸汽压下单位时间内分子对阴极表面单位面积碰撞数的计算了.

(三) 阴极蒸发率的计算 设接受蒸发物的面积为直径为 $2a$ 的圆,阴极蒸发面积为面积元 ds ,二圆垂直于圆心连线 oo' (图1).于是可以计算在对应于接受蒸发物的圆面积的立体角(即顶角为 $2\theta_0$ 的圆锥体的立体角)中的分子单位时间内对 ds 的碰撞数(见图1).

由分子运动论知道,来自与 oo' 成 θ 角的立体角元 $d\omega$ 中的分子单位时间内碰撞于 ds 上的数目为:

* 1981年8月11日收到.

1983年6月27日修改定稿.

$$\frac{d\omega}{4\pi} n\bar{v} \cos\theta ds, \quad (1)$$

其中 \bar{v} 是分子的平均速率, n 是单位体积中的分子数. 建立以 o 点为原点的球面坐标, 则有 $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. 于是来自对应于顶角为 $2\theta_0$ 的圆锥体的立体角中的分子单位时间内碰撞在 o 点 ds 上的数目:

$$N_0 = \frac{n\bar{v}}{4\pi} ds \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_0} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{n\bar{v}}{4} \sin^2\theta_0 ds, \quad (2)$$

式中 $n\bar{v}/4$ 恰是单位时间内碰撞在 ds 单位面积上的来自 ds 上方所有方向的分子数. 它也可以表示为 $\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$ (其中 p 是蒸汽压, k 是玻耳兹曼常数, m 是分子量, T 是绝对温度). 在数值上等于 ds 上的蒸发率. 所以如果已知 N_0 , 也就可以知道蒸发率, 而 N_0 正是通过实验可以测得的.

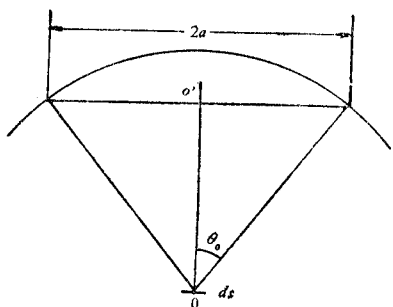


图 1
Fig. 1

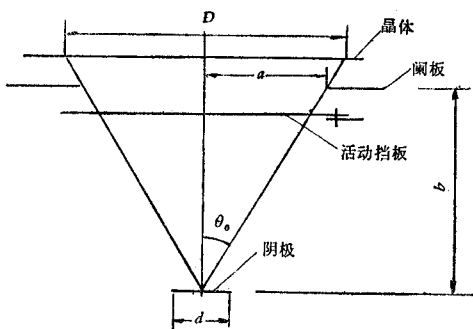


图 2 测量阴极蒸发率的示意图
Fig. 2 Schematic diagram of experimental tube for measuring cathode evaporation rate

用晶体振荡法测量阴极蒸发率的示意图见图 2. 图中阑板的作用是控制晶体接受蒸发物的面积. 活动挡板的作用是可以随时打开或切断蒸发物的通路, 以精确控制蒸发时间. D 是晶体接受蒸发物面积的直径, d 是阴极直径, a 是阑板孔半径, b 是阑板与阴极之间的距离.

利用图 2 所示的三角关系, 分子数 N_0 以相应的质量 M_0 代替, 蒸发率以 v 表示, 仅考虑阴极面中心处的 ds , 则由 (2) 式得到:

$$v = \frac{M_0(a^2 + b^2)}{a^2 ds} \quad (3)$$

考虑到实际测量时蒸发时间为 t , 阴极为圆筒形端面发射阴极, 面积为 s (直径为 d), 则 t 期间的平均蒸发率有如下近似关系式:

$$v_t = \frac{M_0^*(a^2 + b^2)}{a^2 st}, \quad (4)$$

式中 M_0^* 是晶体接受的实际上由有限大小阴极蒸发的蒸发物的质量.

晶体接受蒸发物以后振荡频率的变化(下降值) df 可以表示为^[6,7]:

$$df = -c_f \frac{dm}{F}, \quad (5)$$

式中 F 是晶体接受蒸发物的面积; dm 是晶体接受的蒸发物的质量; c_f 是质量测定灵敏度, 根据实际使用情况可以由实验确定. 在上述测量阴极蒸发率的条件下, 此关系式是成立的, 由于蒸发物的附着厚度在几百埃甚至到一万埃的范围内, df 与 dm 都有较好的线性关系^[1,7,8]. 因此由 (4) 式, 并利用 (5) 式得到:

$$v_i = \frac{(a^2 + b^2)}{a^2 c_f} \left(\frac{D}{d}\right)^2 \frac{\Delta f}{t}, \quad (6)$$

式中 Δf 表示晶体接受蒸发物以后, 振荡频率的下降值.

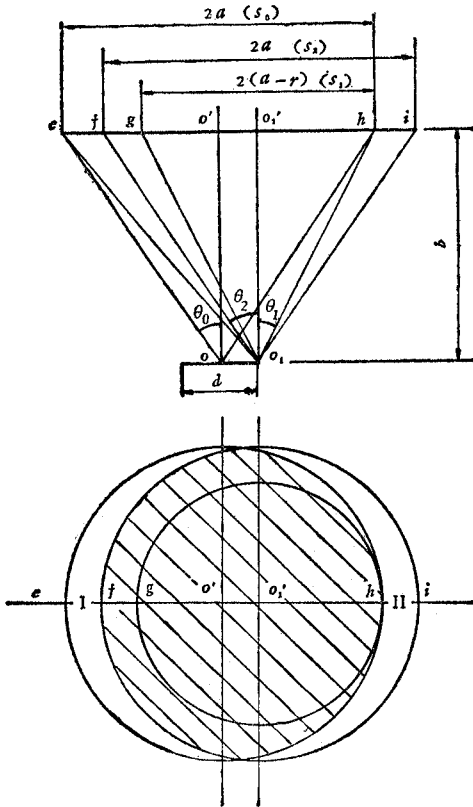


图 3
Fig. 3

(四) v_i 的不精确度 用实际阴极代替平面元后, 造成的不精确度可以作如下估计:

如图 3, 设接受蒸发物的面积为 s_0 (直径为 $2a$), 阴极面积为 s (直径为 d), 二圆垂直于圆心连线 oo' . 过阴极边缘 o_1 点作 $o_1o'_1 \perp oo_1$, 取 $go'_1 = o'_1h$, 则 o_1 点面积元对面积 s_1 (直径为 $2(a-r)$, 其中 r 为阴

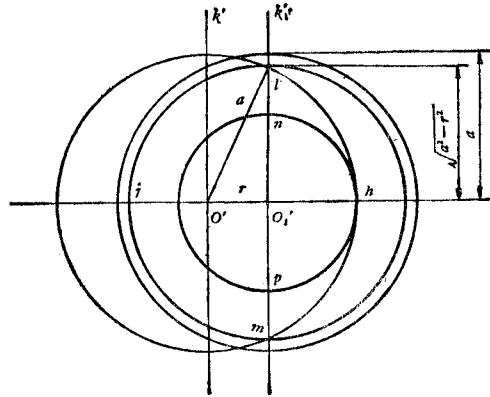


图 4
Fig. 4

极半径) 的蒸发量 $N_1 = \frac{n\bar{v}}{4} \sin^2 \theta_1 ds$ (见 (2) 式). 实际上 s_0 接受 o_1 点面积元的蒸发量 $N'_0 > N_1$, 因为除了 s_1 之外, 还有面积 $(s_0 - s_1)$ 也接受了 o_1 点面积元的蒸发物.

设 o 点面积元对 s_0 的蒸发量为 N_0 ($N_0 = \frac{n\bar{v}}{4} \sin^2 \theta_0 ds$, 见 (2) 式), 则有 $N_0 > N'_0$. 可证明如下: 见图 3, 作 $fo'_1 = o'_1i = eo'$, $s_2 = s_0$. 显然, o_1 点面积元对 s_2 的蒸发量 $N_2 = N_0$. 由于不论是 s_0 还是 s_2 , 对 o_1 点面积元的蒸发而言, fh 之间的面积 (图中斜线部分) 得到的蒸发量相同, 而 ef 之间对应于面积 I 的部分锥体与 $o_1o'_1$ 的夹角 $\theta > \theta_2$, hi 之间对应于面积 II 的部分锥体与 $o_1o'_1$ 的夹角 $\theta < \theta_2$, 且由于面积 I 对 o_1 所张的立体角小于面积 II 对 o_1 所张的立体角, 于是根据 (1) 式得到 $N'_0 < N_0$. 因此 $N_1 < N'_0 < N_0$.

如上同理可证,对于 oo_1 之间的任何一点 o_n , 有 $N_n < N_n^0 < N_0$ (N_n^0 是 o_n 点面积元对面积 s_0 的蒸发量, N_n 是 o_n 点面积元对面积 s_n 的蒸发量. s_n 的直径为 $2(a - r_n)$, $r_n = oo_n$). 由于 $N_1 < N_n$, 所以各点面积元蒸发至 s_0 的量对 N_0 的不精确度界限为 $\frac{N_0 - N_1}{N_0}$.

当我们用 (4) 式或 (6) 式计算蒸发率时, 实际上是把大于 N_1 小于 N_0 的某个数当成了 N_0 , 因此 v_t 的不精确度界限可表示为:

$$\frac{M_0 - M_1}{M_0} = \frac{N_0 - N_1}{N_0} = 1 - \frac{1}{\frac{a^2}{a^2 + b^2} + \frac{a^2 b^2}{(a^2 + b^2)(a - r)^2}} \quad (7)$$

以下考虑可以将不精确度界限缩小. 见图 4, 以 $o'_1 l$ 为圆心, 以 $o'_1 l$ 为半径作圆 (l 是以 o' 为圆心, 以 a 为半径的圆周与 $o'_1 k'_1 // o' k'$ 的交点, 其中 $o'_1 k'_1 // o' k'$), 则 o_1 点面积元 (参见图 3) 对面积 $jlno'_1 pmj$ 的蒸发量根据 (2) 或 (3) 式应为 $\frac{1}{2} \frac{n\bar{v}}{4} \left[\frac{a^2 - r^2}{(a^2 - r^2) + b^2} \right] ds$, 同样, o_1 点面积元对面积 $o'_1 nhpo'_1$ 的蒸发量为 $\frac{1}{2} \frac{n\bar{v}}{4} \left[\frac{(a - r)^2}{(a - r)^2 + b^2} \right] ds$, 得到 o_1 点面积元对面积 $jl nhp mj$ 的蒸发量 N'_1 为 $\frac{1}{2} \frac{n\bar{v}}{4} \left[\frac{a^2 - r^2}{(a^2 - r^2) + b^2} + \frac{(a - r)^2}{(a - r)^2 + b^2} \right] ds$. 因此, 同上分析就得到进一步缩小了的不精确度界限 δv_t :

$$\delta v_t = \frac{N_0 - N'_1}{N_0} = 1 - \frac{(a^2 + b^2)}{2a^2} \left[\frac{1}{1 + \frac{b^2}{a^2 - r^2}} + \frac{1}{1 + \frac{b^2}{(a - r)^2}} \right] \quad (8)$$

考虑实际测量时 $0 < r < a$, 故当 a, b 确定时, δv_t 随 r 的增大单调增大. 作为例子, 如果我们取 $a = 0.40 \text{ cm}$, $b = 0.50 \text{ cm}$, 当 r 分别为 0.15 cm , 0.10 cm , 0.05 cm 时, 按 (8) 式得到 δv_t 分别为 29% , 18% , 8% ; 如果取 $a = b = 0.50 \text{ cm}$, 而 r 仍然为 0.15 cm , 0.10 cm , 0.05 cm 时, 则按 (8) 式得到 δv_t 分别为 19% , 12% , 5% . (实际蒸发率大于 v_t 的界限不超过 δv_t).

(五) 应用 以上分析适用于晶体距离阴极较近的情况, 但同时阴极热辐射对晶体温度的影响也加剧了. 晶体升温会引起振荡频率的漂移, 这是影响测量微量蒸发物的一个很关键的问题. 据文献 [2] 报道, 具有较高的热稳定性的 AT 切割晶体在 $-40 \sim +90^\circ \text{C}$ 的范围内, 频率漂移大约为 $\pm 40 \text{ Hz}$, 当温度超过 100°C 时, 频率漂移随温度上升而急剧加大. 根据阴极一般的蒸发率和设想的实验管几何结构估计一下使频率降低 40 Hz 所需的蒸发时间, 大约需要几个小时. 也就是说, 如果我们希望蒸发时间不超过几个小时, 小于 40 Hz 的频率变化必须能够检测出来. 为了避免温度变化带来频率漂移影响测量, 有的使晶体远离阴极 (距离大约 $6 \sim 14$ 英寸) 和对晶体进行冷却 (保持晶体低于 100°C)^[2]. 有的使用两片相同的晶体, 工作在同样的环境中, 其一接受蒸发物, 另一由能透过大部分热辐射的屏挡住, 不接受阴极蒸发物, 检测二晶体振荡频率的差频作为蒸发物引起的频率下降值^[3]. 本文提出于蒸发前和蒸发后分别使晶体恒温在同一温度 (零频率温度系数点附近的某一温度) 下测频, 频率之差即作为接受蒸发物引起的频率下降值. 图 5 是晶体恒温在不同温度下实际测得的频率温度曲线. 是对于封装在已排气的实验管内的一片晶体进

行的。图中记号×表示同一天测得的四个数据，记号□表示隔两天后，即第三天（晶体振荡器等重新启动）测得的四个数据。

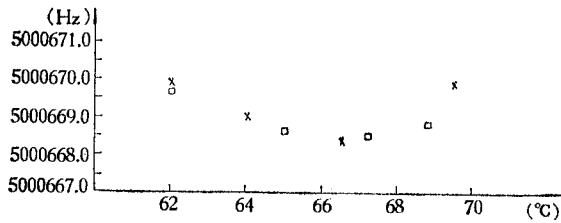


图5 晶体振荡器振荡频率与晶体温度的关系

Fig. 5 Crystal oscillator oscillation frequency versus crystal temperature

由图5可见，如果测量时恒温在零频率温度系数点的温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 的范围内（图中大约是 $64.5\text{--}68.5^\circ\text{C}$ ）的某一温度，晶体恒温温度的波动控制在不超过 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ，则由于恒温温度波动和频率再现性（例如晶体经过降温升温，晶体振荡器经过重新启动等）造成的频率变化范围可以

小于 0.5 Hz 。考虑晶体振荡器频率稳定度的实测结果，振荡频率为 5 MHz 时，频率变化范围可以小于 $0.2\text{ Hz}/24\text{ 小时}$ （未计测频仪器的稳定性）。再考虑晶体接受阴极蒸发物以后，恒温在零频率温度系数点附近某一温度下的频率时间关系，实验测得经历一昼夜频率大约降低 0.5 Hz ，而实际测量某一温度下的蒸发率一般只需要几个小时，因此检测到的频率变化精确到 1 Hz （振荡频率为 5 MHz 时）是可能的。现在考虑(5)式中的 $c_f^{[6,7]}$ ，可知 1 Hz 的频率变化对应于不到1个单原子层的钡。

(六) 结束语

1. 本方法由较大的面积在较近的距离内接受蒸发物，因而提高了接受蒸发物的效率，能够有效地测量较低的蒸发率。利用(6)式(或(4)式)可以方便地计算有限面积阴极的蒸发率。蒸发率计算公式的不精确度界限由(8)式确定（推导中假设了阴极表面各部分蒸发率相同）。使用时可以根据需要来选择 a 、 b 、 r 等的数值。

2. 本文克服阴极热辐射引起晶体振荡频率漂移的措施，从根本上消除了晶体升温或晶体温度变化引起的频率漂移对测量的影响，提高了检测蒸发物引起的频率变化的精确度。实验表明，振荡频率为 5 MHz 时，测出的频率变化可以精确到 1 Hz 。

参 考 文 献

- [1] Standard Recommended Practice for Measurement of Sublimation from Thermionic Emitters, ASTM Standards, F53-68 (Reapproved 1978), 274—281.
- [2] W. T. Boyd, Measurement of Cathode Sublimation with Commercial Quartz-Crystal Oscillators, IEEE Conference Record of 1968 9th Conference on Tube Techniques (1968), 41.
- [3] W. C. Rutledge, A. Mileh and E. S. Rittner, *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 834.
- [4] 王竹溪著, 统计物理学导论, 人民教育出版社, 1961年, 第189页.
- [5] B. Ф. Коваленко 著, 旭光电子管厂情报室译, 热物理过程和电真空器件, 国防工业出版社, 1981年, 第100页.
- [6] L. Holland编, 薄膜微电子学翻译组译, 薄膜微电子学, 国防工业出版社, 1971年, 第194, 223页.
- [7] K. H. Behrndt and R. W. Love, *Vacuum*, **12**(1962), 1.
- [8] G. Sauerbrey, *Z. Physik*, **155**(1959), 206.

A METHOD OF CALCULATING EVAPORATION RATE FOR THERMIONIC CATHODES

Guo Wenxiang

(Institute of Electronics, Academia Sinica)

An improved method using crystal oscillator for measuring the evaporation rate of cathodes is proposed, in which the distance between the crystal (substrate) and the cathode (source) is smaller than usually maintained. Thus more evaporation products from the cathode can be received by the crystal, and consequently the method can be used for measuring lower evaporation rate. Formulae for calculating the evaporation rate are derived, and the precision of these is given. In this paper a method to prevent the resonant frequency change caused by the change of temperature is also given. The experimental result shows that one Hertz resonant frequency shift can be detected while the oscillation frequency is 5 MHz.