

## Kap. 6 - Vliv vysoké teploty

E. Tomková

[1], [2], [3], [4], [16 a,b,c,d]

termoemise elektronů

termoiontová emise, povrchová ionizace

### Termoemise elektronů

Je přednášeno v rámci přednášky F 070, Elektronika pevných látek.

Podrobněji v [2, kap.6]. V [16] je sumarizován vývoj katod a uvedeny nejnovější typy.

#### Termoemise elektronů:

V kovech s možností popisu pomocí Sommerfeldova modelu je ve vodivostním pásu hustota stavů  $N(E)$  parabolická, v jednotce objemu je  $N(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2p^2 h^3} E^{1/2}$ , pravděpodobnost

obsazení je dána Fermiovou-Diracovou funkcí  $f$ . Při teplotě  $T \neq 0$  jsou částečně obsazeny i stavy nad hladinou vakua, elektrony z těchto stavů, pohybující se směrem k povrchu, mohou z kovu vystoupit. Hustota jejich toku bude dána koncentrací těchto elektronů (tu získáme integrací přes všechny obsazené stavy nad hladinou vakua) a velikostí složek jejich rychlostí kolmo k povrchu. Tok bude modifikován koeficientem odrazu  $R$ .

Pro hustotu termoelektronového proudu  $dj$  z okolí  $dE$  hladiny  $E$  bude tedy platit

$$dj = eN(E) \cdot \frac{1}{\exp\left\{\frac{E - E_F}{kT}\right\} + 1} dE \cdot n_x(E) \quad (6.1)$$

kde  $n_x = \frac{\bar{p}_x(E)}{m}$  představuje hustotu toku kolmo k povrchu pro částice s celkovou energií

$E$ . Tato hustota toku je dána střední hodnotou složky impulsu kolmé k povrchu (velikost této složky se může pohybovat v mezích  $0 - (2mE)^{1/2}$ ).

Podmínkou pro to, aby elektrony mohly povrch opustit, tedy je, že mají

a) energii alespoň rovnou energii vakua,  $E \geq E_{vak}$

b) složku hybnosti kolmou k povrchu, která odpovídá alespoň této energii,  $p_x \geq p_{x0} = (2mE_{vak})^{1/2}$ . Na velikosti složek rovnoběžných s povrchem nezáleží.

Přejdeme-li od energie k impulsu,  $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ , bude celková hustota proudu termoelektronů určena výrazem

$$j = e \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [1 - R(E)] \frac{2}{mh^3} \frac{p_x dp_x dp_y dp_z}{\exp\left\{\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{E_F}{kT}\right\} + 1} \quad (6.2)$$

Koeficient odrazu  $R(E)$  je obvykle nahrazován střední hodnotou  $\bar{R}$ ; výraz  $(1 - \bar{R})$  se příliš neliší od jedné. S použitím aproximace, která je umožněna podmínkou  $\exp\left\{\frac{c}{kT}\right\} \gg 1$ , plynoucí z toho že

$$a) \quad \frac{p_x^2}{2mkT} - \frac{E_F}{kT} \geq \frac{E_{vak} - E_F}{kT} = \frac{c}{kT}$$

b) teplota emitujícího materiálu nepřesahuje hodnotu cca 3000 K

c) hodnoty výstupní práce kovů pohybují v intervalu cca 2 - 6 eV

můžeme snadno provést částečnou integraci výrazu (6.2), tj. integraci přes složky impulzu rovnoběžné s povrchem. Tak získáme Richardsonův-Dushmanův vztah

$$j = \frac{4pmek^2T^2}{h^3} (1 - \bar{R}) \exp\left\{-\frac{c}{kT}\right\} = A_0(1 - \bar{R})T^2 \exp\left\{-\frac{c}{kT}\right\} \quad (6.3)$$

Univerzální Sommerfeldova konstanta  $A_0$  má hodnotu  $1,2 \cdot 10^6 \text{ A/K/m}^2$ . Popsaným mechanismem se řídí nejen proud termoelektronů do vakua, ale ve většině případů i tepelně stimulovaný proud elektronů nad bariérou v rozhraní s jinou pevnou látkou.

Pro nekovové materiály a složité povrchy můžeme použít vztah (6.3) tehdy, jestliže přihlídneme k některým odlišnostem: musí být brána v úvahu teplotní závislost výstupní práce, která může být nezanedbatelná (na rozdíl od kovů, kde je velmi malá). Často je nutno uvažovat i nenulový koeficient odrazu. Jeho velikost bývá uváděna v tabulkách termoemisních schopností materiálů používaných jako termokatody, a to ve formě experimentálně určené *Richardsonovy konstanty*, totožné s výrazem  $A_0(1 - \bar{R})$  vystupujícím ve vztahu (6.3).

### Vývoj termokatod : [16 a]

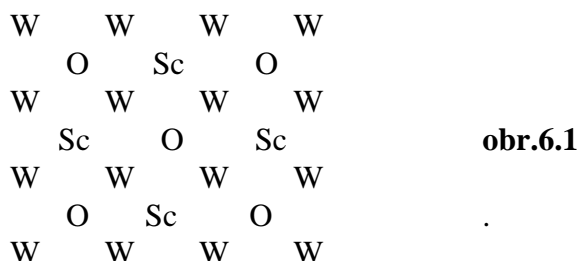
Materiál	hustota proudu	rok vývoje
W	0,1 A/cm <sup>2</sup>	1913
Th-W	0,5 A/cm <sup>2</sup>	1920
oxid barya	1 A/cm <sup>2</sup>	1935
Zásobníkové L	2 A/cm <sup>2</sup>	1950
S	3 A/cm <sup>2</sup>	1955
SO	3 A/cm <sup>2</sup>	1980
Slitinové zásobníkové katody	5 A/cm <sup>2</sup>	1970
katody M	10 A/cm <sup>2</sup>	1975
Optimalizované slitiny	30 A/cm <sup>2</sup>	1980
Skandátové katody	100 A/cm <sup>2</sup>	1985
skandátová katoda LAD	400 A/cm <sup>2</sup>	1995

#### Skandátové katody:

uvádějí se dva hlavní typy. První je tvořen maticí ze směsi W a Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mixed matrix scandate, první Yamamoto 1983), u druhého je na porézním W impregnovaném aluminátem Ba-Ca nanosená tenká (~5 μm) vrstvička téže směsi W+ Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Top layer scandate).

V práci popisovaná katoda LAD (laser ablation deposition) má parametry  $400 \text{ A/cm}^2$  při operační teplotě  $965^\circ\text{C}_{\text{Mo-Br}}$  a  $32 \text{ A/cm}^2$  při operační teplotě  $760^\circ\text{C}_{\text{Mo-Br}}$ , tj. má výstupní práci  $\chi = 1,16 \text{ eV}$  a Richardsonovu konstantu  $7,8 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ . Převod mezi operační a skutečnou teplotou:  $950^\circ\text{C}_{\text{Mo-Br}}$  odpovídá skutečné teplotě  $1017^\circ\text{C}$

Aktivace katody spočívá v redukci  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  na Sc, které musí s Ba a O vytvářet na povrchu monovrstvu.



Mechanismus funkce katody není jasný. Forman, Lesny předpokládají, že katoda pracuje asi jako oxidové katody, BaO je na povrchu  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , W má funkci vodivého povrchu [Forman R., Lesny G., IEEE Trans. Electron Devices 37 (1990), 2595]. Yamamoto [Yamamoto S., Shinku 31 (1988), 1] uvádí, že funkční je monovrstva Ba-Sc-O na povrchu W. V [16 d - Mueller W.] je uvedena modelová struktura, znázorněná na obr.6.1: Ba je umístěno nad O (on top), ve srovnání s čistým wolframem má slitina nižší depolarizaci povrchových dipólů.

Podle [16 b - Zagvijn P.M., Frenken J.W.M., van Slooten U., Duine P.A.] je úloha Sc zřejmě v tom, že udržuje dobře definovanou oxidovou strukturu blízko minima dosažitelné výstupní práce (nebo přesně v něm).

### ***Termoiontová emise, povrchová ionizace kladná a záporná.***

Povrch pevné látky je za nenulové teploty zdrojem částic, které z něho neustále odlétají. Mohou to být základní částice (atomy, molekuly) tvořící látku (mluvíme o *vypařování*) nebo nečistoty v ní obsažené - absorbované v jejím objemu nebo adsorbované na jejím povrchu (pak mluvíme o *desorpci*). Část odlétajících částic je v neutrálním stavu, část je ionizovaná. Celkové množství částic opouštějících látku za jednotku času (tok částic  $v$ ) i podíl neutrálních ( $v_a$ ) a ionizovaných ( $v_i$ ) částic v tomto toku jsou závislé jak na druhu látky a její teplotě, tak na druhu emitovaných částic. Rozlišujeme dva jevy: termoiontovou emisi, tj. emisi částic látky a jejích objemových nečistot, obojí v ionizovaném stavu, a povrchovou ionizaci, představující proces, při němž dochází k ionizaci a opětné emisi částic dopadajících na povrch z okolního prostředí. Povrchová ionizace je buď *kladná* nebo *záporná*, podle znaménka náboje, získaného ionizovanými částicemi. Účinnost ionizace je kvantitativně popisována *koeficientem ionizace*  $\beta$  nebo *stupněm ionizace*  $\alpha$ .

Stupeň ionizace  $\alpha$ : je definován jako poměr hustoty toku iontů  $v_i$  k hustotě toku neutrálních částic  $v_a$ . obsažených v celkové hustotě toku s povrchu  $v$ , tj.  $\alpha = v_i / v_a$ ,  $v = v_i + v_a$ . Hodnoty veličiny  $\alpha$  mohou ležet v mezích 0 až  $\infty$ .

**Koeficient ionizace  $\beta$ :** Jestliže se povrch nachází v prostředí, z něhož na něj dopadá tok částic o hustotě  $v_p$ , dochází k adsorpci těchto částic a jejich následné desorpci, některé desorbují v ionizovaném stavu. V rovnováze je tok dopadajících částic  $v_p$  roven toku částic povrch opouštějících, takže  $v_p = v = v_i + v_a$ . Koeficient ionizace je roven poměru toku iontů k celkovému toku,  $\beta = v_i / v = v_i / v_p$ , a je tedy roven poměrnému počtu částic, které byly při dopadu na povrch ionizovány (tj. pravděpodobnosti ionizace). Jeho velikost se nachází v mezích 0 až 1.

Je-li plynné prostředí v rovnovážném stavu, je možno vyjádřit hustotu toku částic  $v_p$  pomocí tlaku  $p$  a hmotnosti částic  $M$ :  $v_p = p / \sqrt{2pMkT}$ .

Z definic obou veličin -  $\alpha$  a  $\beta$  - je zřejmé, že mezi nimi existuje jednoduchý vztah:  $\beta = \alpha / (1 + \alpha)$ . Při velmi nízké pravděpodobnosti ionizace mají obě veličiny prakticky stejnou hodnotu,  $\beta \cong \alpha$ .

Za určitých zjednodušujících podmínek je možno odvodit pro stupeň ionizace  $\alpha$  analytický výraz - tzv. Sahovu-Langmuirovu rovnici, která tuto veličinu vztahuje k parametrům povrchu a ionizovaných částic. Pro *kladnou* povrchovou ionizaci má tvar

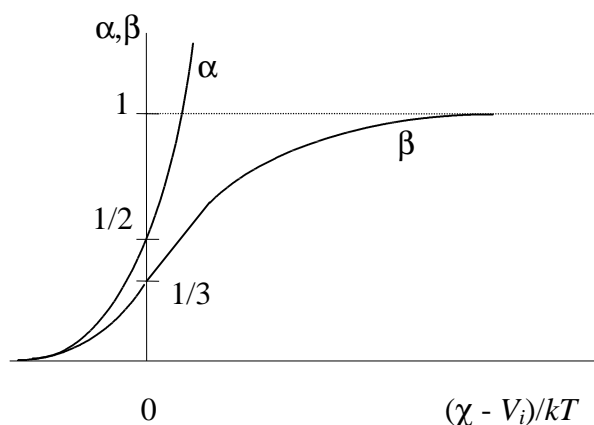
$$a = \frac{g_{i+}}{g_a} \cdot \exp\left\{\frac{c - V_i}{kT}\right\} \quad (6.4)$$

kde  $g_{i+}$  a  $g_a$  představují statistické váhy iontového a neutrálního stavu částice (např. pro alkalické kovy jako Cs, K, Na je  $g_{i+}/g_a = 1/2$ ).

*Záporná* povrchová ionizace je popsána podobným výrazem:

$$a = \frac{g_{i-}}{g_a} \cdot \exp\left\{\frac{S - c}{kT}\right\} \quad (6.5)$$

$g_{i-}/g_a$  představuje opět poměr statistických vah iontového a neutrálního stavu,  $S$  je elektronová afinita atomu.



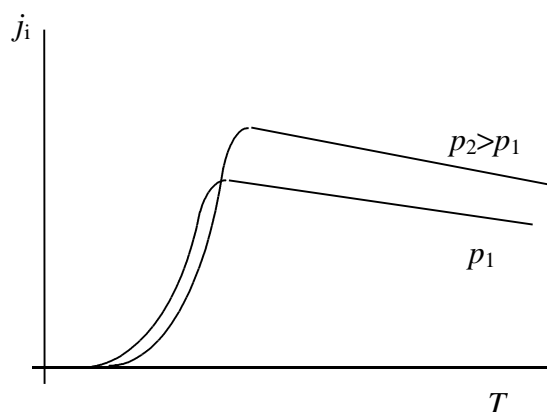
**obr.6.2**

Veličiny  $\alpha$  a  $\beta$  jsou mírou účinnosti povrchové ionizace. Jak je vidět ze vztahů (6.4) a (6.5), dosahují vysokých hodnot tehdy, je-li exponent v pravé části vztahu (6.4) nebo (6.5) kladný. Pro kladnou povrchovou ionizaci tato situace nastává tehdy, dopadají-li částice s malým ionizačním potenciálem na povrch s velkou výstupní prací. Tomu odpovídá např. kombinace

par alkalických kovů (ionizační potenciál Cs je  $V_i = 3.88$  eV) a wolframové katody (výstupní práce W je  $\chi = 4.5$  eV). K účinné záporné povrchové ionizaci dochází při dopadu atomů s velkou afinitou na povrch s malou výstupní prací.

Průběh veličin  $\alpha$  a  $\beta$  v závislosti na parametrech systému, vypočtený podle vztahu (6.4) pro  $g_{i+}/g_a = 1/2$ , je na obr.6.2.

Pokud se veličiny  $\chi$ ,  $V_i$ ,  $S$  obsažené ve vztazích (6.4) a (6.5) s teplotou nemění, klesají při účinné ionizaci (kladný exponent v (6.4), (6.5)) parametry  $\alpha$  a  $\beta$  s teplotou,  $\beta$  se přitom mění pomaleji než  $\alpha$ .



obr.6.3

V experimentech se ovšem obvykle setkáváme se složitější situací: sledujeme-li např. teplotní závislost ionizace par alkalických kovů na povrchu s velkou výstupní prací, budou výsledky velmi silně ovlivněny změnou výstupní práce s teplotou. Na teplotní závislosti proudu iontů  $j_i = ev_i = e\beta v_p$ , měřené při konstantním tlaku par (schematicky na obr.6.3), pozorujeme nejprve prudký nárůst iontového proudu; po dosažení vyšších teplot je nárůst vystřídán slabým poklesem. Hlavní příčiny tohoto průběhu jsou následující: při nižší teplotě je povrch pokrytý adsorbovanou vrstvou alkalického kovu, která snižuje jeho výstupní práci (např. pro Cs na W z hodnoty 4,5 eV až na hodnotu cca 1,7 eV). Má tedy výstupní práci nižší než je ionizační potenciál par a povrchová ionizace je zanedbatelně malá. S růstem teploty se pokrytí povrchu snižuje a výstupní práce roste, ionizace se zvyšuje. Po úplném očištění povrchu se již výstupní práce nemění a pak pozorujeme jen slabý pokles iontového proudu, způsobený teplotní závislostí parametru  $\beta$ .

Odvození vztahů (6.4) a (6.5) vychází z následujících představ:

#### a) kladná povrchová ionizace

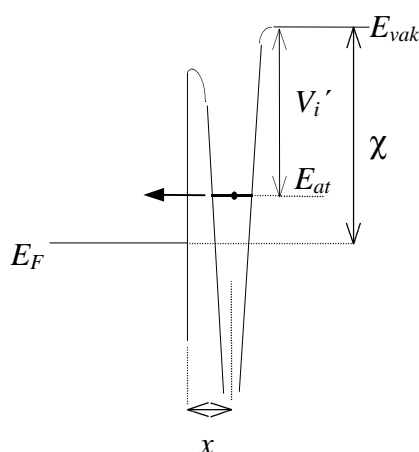
Předpokládáme, že doba pobytu adsorbovaného atomu na povrchu je dostatečně dlouhá k tomu, aby bylo možno považovat adsorpci za rovnovážnou. Elektrony adatomu a povrchu pak tvoří společný systém se společnou Fermiho hladinou  $E_F$ . Mezi hladinami adsorbovaného atomu a hladinami kovu dochází k výměně elektronů tunelovým jevem. V procesu kladné povrchové ionizace má základní důležitost hladina atomu  $E_{at}'$ , která je v základním neutrálním stavu jeho nejvyšší obsazenou hladinou; od hladiny vakua  $E_{vak}$  je vzdálená o ionizační potenciál  $eV_i'$ . Veličiny  $E_{at}'$  a  $eV_i'$  jsme označili čárkou, protože se vlivem interakce atomu s povrchem poněkud liší od hodnot  $E_{at}$ ,  $eV_i$  pro izolovaný atom. Díky společné Fermiově hladině můžeme vyjádřit pravděpodobnost toho, že hladina  $E_{at}'$  je obsazená, tj. že atom je v neutrálním stavu, vztahem

$$W_a = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{E'_{at} - E_F}{kT}\right\}} \quad (6.6)$$

a pravděpodobnost toho, že hladina je neobsazená (atom je v ionizovaném stavu), vztahem

$$W_{i+} = 1 - W_a = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{E_F - E'_{at}}{kT}\right\}}. \quad (6.7)$$

Pravděpodobnost desorpce  $P$ , tj. pravděpodobnost, že částice (neutrální nebo ionizovaná)



obr.6.4

může povrch opustit, závisí exponenciálně na poměru energie desorpce  $E_D$  a tepelné energie  $kT$ . Protože se pro neutrální a ionizovaný stav atomu mohou energie desorpce lišit, používáme vztahy

$$P_a = K \cdot \exp\left\{-\frac{E_{Da}}{kT}\right\}, \quad P_{i+} = K \cdot \exp\left\{-\frac{E_{Di+}}{kT}\right\}.$$

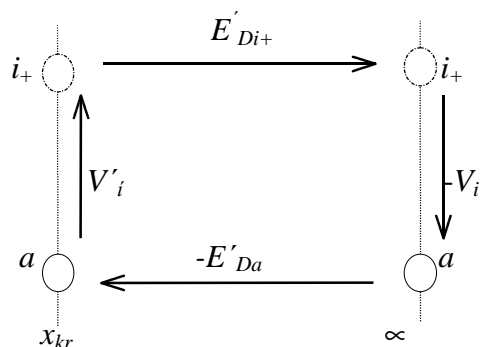
Veličina  $K$  obsahuje koncentraci adsorbovaných částic a tzv. preexponenciální faktor, o němž předpokládáme, že je prakticky stejný pro oba stavy částice. Na desorpci v neutrálním, resp. ionizovaném stavu se bude podílet jak pravděpodobnost desorpce, tak pravděpodobnost obsazení příslušného stavu a výsledná pravděpodobnost bude tedy dána součinem  $P_a \cdot W_a$ , resp.  $P_{i+} \cdot W_{i+}$ .

Desorpce je proces, při němž se atom od povrchu vzdaluje. S růstem vzdálenosti (na obr.6.4 je označena písmenem  $x$ ) bude ovšem klesat pravděpodobnost tunelování, tj. i intenzita interakce atomu s kovem; energie  $E'_{at}(x)$  a na ní závislé pravděpodobnosti  $W_a(x)$ ,  $W_{i+}(x)$  se přitom budou měnit. Při dostatečné vzdálenosti atomu od povrchu (označíme ji  $x_{kr}$ ) je již interakce tak slabá, že k výměně elektronů prakticky nedochází, představa společné Fermiovy hladiny však ještě může být zachována. Odlétající atom bude mít zakonzervován stav, v němž se nacházel právě v této vzdálenosti. Tok neutrálních, resp. ionizovaných atomů bude zřejmě dán součinem  $P_a \cdot W_a$ , resp.  $P_{i+} \cdot W_{i+}$ , kde se  $W_a$  a  $W_{i+}$  vztahují ke vzdálenosti  $x_{kr}$ .

Při stanovení stupně ionizace  $\alpha$ , tj. poměru obou toků, musíme brát v úvahu i počet způsobů realizace obou stavů (např. jedna možnost realizace iontového stavu, dvě možnosti

realizace neutrálního stavu - elektron se dvěma orientacemi spinu). Poměr pravděpodobností tedy vynásobíme poměrem jejich statistických vah,

$$a = \frac{g_{i+}}{g_a} \cdot \frac{P_{i+} W_{i+}}{P_a W_a} = \frac{g_{i+}}{g_a} \cdot \exp\left\{\frac{E_{Da} - E_{Di+}}{kT}\right\} \cdot \exp\left\{\frac{E'_{at} - E_F}{kT}\right\} \quad (6.8)$$



obr.6.5

Protože pro  $x < x_{kr}$  jsou oba stavy - neutrální i iontový - nerozlišitelné, spotřebují ke vzdálení do  $x_{kr}$  stejnou část energie desorpce. K desorpci z  $x_{kr}$  je pak třeba energie  $E_{Da}' < E_{Da}$ ,  $E_{Di+}' < E_{Di+}$ , přičemž  $(E'_{Da} - E'_{Di+}) = (E_{Da} - E_{Di+})$ .

Přechod od neznámých veličin ve vztahu (6.8) ( $E_{Da} - E_{Di+}$ ,  $E'_{at} - E_F$ ) k veličinám tabelovaným ( $\chi$ ,  $eV_i$ ) uskutečníme pomocí myšleného kruhového děje (obr.6.5): při následných procesech desorpce, neutralizace, adsorpce a ionizace iontu - všechny děje vztahené ke vzdálenosti  $x_{kr}$  - je konečný stav totožný s výchozím a nemůže se tedy při něm ztratit ani získat žádná energie.

Z kruhového děje tedy vyplývá

$$E'_{Di+} - V_i - E'_{Da} + V'_i = 0.$$

přičemž

$$(E'_{Da} - E'_{Di+}) = (E_{Da} - E_{Di+})$$

a tedy

$$V'_i = V_i + (E'_{Da} - E'_{Di+}) = V_i + (E_{Da} - E_{Di+}).$$

Protože podle obr. 4 platí

$$E'_{at} - E_F = \chi - V'_i,$$

je

$$E'_{at} - E_F = \chi - V_i - (E_{Da} - E_{Di+})$$

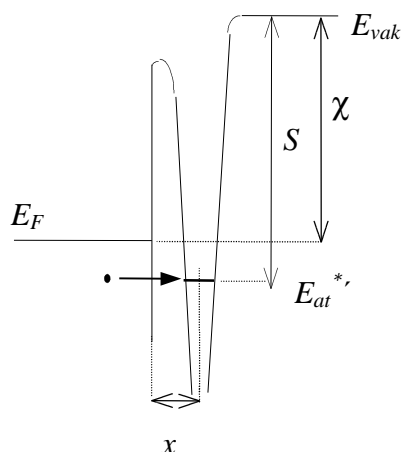
a vztah (6.8) přejde na tvar Sahovy-Langmuirovy rovnice

$$a = \frac{g_{i+}}{g_a} \cdot \exp\left\{\frac{\chi - V_i}{kT}\right\}. \quad (6.4)$$

## b) záporná povrchová ionizace

Opět předpokládáme úplnou akomodaci adsorbovaného atomu na povrchu. Schema společného elektronového systému adatomu a povrchu je na obr.6.6.

Při záporné povrchové ionizaci je důležitou hladinou adsorbovaného atomu hladina  $E_{at}^{*}$ , která je v základním neutrálním stavu jeho první neobsazenou hladinou; od hladiny vakua  $E_{vak}$



obr.6.6

je vzdálená o atomární elektronovou afinitu  $S'$ . Neutrální stav nyní odpovídá neobsazené hladině, iontový stav hladině obsazené elektronem pocházejícím z kovu. Pravděpodobnosti těchto stavů

$$W_{i-} = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{E_{at}^{*} - E_F}{kT}\right\}}, \quad W_a = 1 - W_{i-} = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{E_F - E_{at}^{*}}{kT}\right\}}$$

spolu s pravděpodobnostmi desorpce (o nich platí stejná úvaha jako v případě kladné povrchové ionizace) a statistickými vahami opět udávají stupeň ionizace

$$a = \frac{g_{i-}}{g_a} \cdot \frac{P_{i-} W_{i-}}{P_a W_a} = \frac{g_{i-}}{g_a} \cdot \exp\left\{\frac{E_{Da} - E_{Di-}}{kT}\right\} \cdot \exp\left\{\frac{E_F - E_{at}^{*}}{kT}\right\} \quad (6.9)$$

Opět použijeme kruhový děj (obr.6.7), vztah  $(E'_{Da} - E'_{Di-}) = (E_{Da} - E_{di-})$  a podle obr.6.6 vztah  $E_F - E_{at}^{*} = S' - \chi$ , takže

$$E'_{Di-} + S - E'_{Da} - S' = 0, \\ S' = E_F - E_{at}^{*} + \chi$$

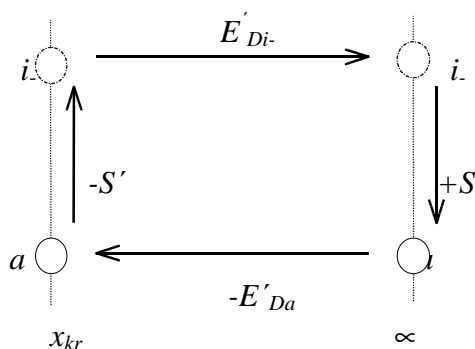
a

$$a = \frac{g_{i-}}{g_a} \cdot \exp\left\{\frac{S - c}{kT}\right\}. \quad (6.5)$$

Ionizace je účinná na površích s výstupní prací menší než je afinita dopadajících částic. V následující tabulce jsou uvedeny afinity některých prvků.



Prvek	F	Cl	Br	J	C	Ag	Au	S	H
$S$ [eV]	3,4	3,6	3,3	3,1	1,5	2,0	2,8	2,1	0,8



obr.6.7

Povrchová ionizace, zejména kladná, bývá používána jednak jako metoda získávání ionizovaných částic, jednak jako metoda diagnostická - např. ke zkoumání výstupní práce povrchů. Teplotní charakteristiky iontového proudu určitého plynu dovolují stanovit veličinu  $\chi - V_i$ , resp.  $S - \chi$  a odtud pak i hodnotu  $\chi$ .

Ze vztahů (6.4), (6.5) je vidět, že ionizace se může velmi podstatně měnit, mění-li se výstupní práce povrchu např. adsorpcí nějaké látky; tato skutečnost může ovlivnit výsledky některých fyzikálních měření, např. při aplikaci metody SIMS.