

真空物理与技术

及其在电子器件中的应用

下 册

胡汉泉 王迁 主编

国防工业出版社

真空物理与技术及其在 电子器件中的应用

下 册

胡汉泉 王 迁 主编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书分上、下两册出版。上册包括一至五章，主要内容为真空技术物理基础、清洁真空的获得、真空测量与检漏、分压强测量和质谱分析。下册包括六至十二章，主要内容为真空科学与技术的某些新领域，如表面分析、真空击穿、蒙特卡洛法的应用、真空中的气体来源与物质迁移，还有真空技术在电子器件中的应用，如消气剂、电真空器件的排气以及密封电真空器件内真空度测量等。

本书主要特点是，既着重于阐明真空技术的物理基础，以期读者提高分析和解决问题的能力，又充分反映了近二十年来国内外真空技术的新成果和发展动向，概括了真空工艺的丰富实践经验。本书内容丰富，取材新颖，略去了常见的陈旧的内容，对各个领域的真空技术工作者将有所帮助。

本书可供从事真空技术的研究、生产、应用的广大技术人员，大专院校有关专业师生、研究生参考。

真空物理与技术及其在电子器件中的应用

下 册

胡汉泉 王 迁 主编

责任编辑 刘树兰

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168 $1/32$ 印张 20 533 千字

1985年4月第一版 1985年4月第一次印刷 印数：0,001—3,200册

统一书号：15034·2702 定价：3.65元

目 录

第六章 电真空器件中的气源和物质迁移	1
§ 6.1 气体来源	2
6.1.1 溶解	2
6.1.2 渗透	7
6.1.3 出气	12
6.1.4 蒸发	29
6.1.5 分解	39
§ 6.2 残余气体的化学反应	45
6.2.1 气体在热表面上的反应	46
6.2.2 残气之间的热化学平衡	51
§ 6.3 阴极与气氛的作用	62
6.3.1 热阴极	64
6.3.2 光电阴极	107
6.3.3 冷阴极	113
6.3.4 阴极与气氛作用的复杂性	116
§ 6.4 物质迁移	117
6.4.1 迁移的机理	117
6.4.2 污染的来源和影响	121
6.4.3 物质迁移的危害及复杂迁移过程	123
第七章 电真空器件的排气	129
§ 7.1 电真空材料的出气特性	130
7.1.1 玻璃	130
7.1.2 陶瓷	139
7.1.3 金属	144
§ 7.2 器件外壳与内部电极的除气	149
7.2.1 器件外壳的加热除气	149
7.2.2 器件内部电极的加热除气	156

§ 7.3	阴极的处理	176
7.3.1	阴极在排气时的处理过程	177
7.3.2	阴极处理规范的选择	181
§ 7.4	消气剂处理与器件的封离	185
7.4.1	消气剂的处理	185
7.4.2	器件的封离	190
§ 7.5	器件零件的净化热处理与存放	191
7.5.1	零件的净化热处理	191
7.5.2	清洁零件的存放	200
§ 7.6	排气系统的考虑	204
7.6.1	电真空器件排气的特点	204
7.6.2	器件的抽气过程与排气系统的选择	206
第八章	消气剂及其应用	215
§ 8.1	电子管对消气剂的基本要求	215
§ 8.2	蒸散型消气剂	220
8.2.1	钨膜的吸气特性与机理	221
8.2.2	蒸散型消气剂的发展与分类	246
8.2.3	钨消气剂的基本参量	256
8.2.4	钨消气剂的蒸散工艺	257
8.2.5	钨消气剂污染和活性检验方法	259
§ 8.3	非蒸散型消气剂	260
8.3.1	单质型 (Ⅱ B族金属钼、钽等) 消气剂的体吸气 特性及吸气机理——金属高温氧化理论	261
8.3.2	非单质型消气剂的吸气性能	272
§ 8.4	采用消气剂的一般原则	302
§ 8.5	钼钨消气剂泵	303
第九章	电真空器件内真空度的测量	316
§ 9.1	放电电流法	316
9.1.1	辉光放电法	316
9.1.2	磁控放电法	318
§ 9.2	热阴极电离计法	319
9.2.1	三极管的测量	320

9.2.2	多极管的测量	337
第十章	真空击穿	352
§ 10.1	强电场作用下表面的电子发射	355
§ 10.2	击穿之前的预击穿过程	362
10.2.1	场致发射及有关的脉冲现象	362
10.2.2	微放电现象	372
10.2.3	微粒预击穿现象	377
§ 10.3	击穿过程及其机理	384
10.3.1	场致发射引发的击穿机理	385
10.3.2	粒子交换理论	391
10.3.3	微粒引发的击穿过程——小块理论	392
§ 10.4	影响金属电极间真空绝缘的因素及实验实例	406
10.4.1	影响金属电极间真空绝缘的因素	406
10.4.2	排气技术对真空击穿的影响	415
10.4.3	电子管内真空击穿的特征	419
第十一章	表面分析	423
§ 11.1	绪言	423
11.1.1	表面和表面的性质	423
11.1.2	表面信息及表面分析技术的特征	428
11.1.3	表面分析技术和电真空技术	430
§ 11.2	表面分析技术概述	432
11.2.1	探束和被检测粒子以及分析方法的类型和命名	432
11.2.2	表面分析技术和超高真空	436
§ 11.3	以电子为探束的表面分析技术	438
11.3.1	入射电子与固体的相互作用	438
11.3.2	俄歇电子能谱	444
11.3.3	低能电子衍射	482
§ 11.4	光电子能谱	503
11.4.1	光电子能谱的物理基础	504
11.4.2	光电子能谱仪的结构和测量	515
11.4.3	X射线光电子能谱及其应用	519
11.4.4	紫外光光电子能谱的应用	533

§ 11.5	以离子为探束的表面分析技术	537
11.5.1	概论	537
11.5.2	离子溅射剥蚀及其效应	541
11.5.3	离子激发俄歇电子能谱	548
11.5.4	离子散射能谱	551
11.5.5	二次离子质谱仪	563
§ 11.6	表面分析技术的组合应用	574
第十二章	蒙特卡洛法的应用	584
§ 12.1	蒙特卡洛法简介	585
12.1.1	蒙特卡洛法	585
12.1.2	计算圆筒传输几率	586
12.1.3	计算定积分 $P_r = \int_0^1 f(x) dx$	593
12.1.4	基本思想和解题步骤	595
12.1.5	蒙特卡洛法的特点	597
12.1.6	伪随机数	598
§ 12.2	三类物理过程的蒙特卡洛模拟	599
12.2.1	模拟自由分子流	600
12.2.2	模拟电子发射	606
12.2.3	模拟气体放电	611
§ 12.3	模拟人字形障板中的分子流	619
12.3.1	模拟目的	619
12.3.2	计算传输几率	619
12.3.3	计算返油几率	626
12.3.4	计算结果和实验验证	628

第六章 电真空器件中的气源和物质迁移

影响真空设备或器件极限真空度的要素有两个：

- (1) 抽气手段，如真空泵、消气剂；
 - (2) 气体来源，如出气、渗透、蒸发、分解、漏气，等等。
- 一动态真空系统，其动态平衡压强为

$$P_1 = P_* + \frac{F}{S_*} \quad (6.1)$$

式中 P_* ——抽气机组的极限真空度 (托)；

F ——各种气体来源 (托·升/秒)；

S_* ——有效抽速 (升/秒)。

一个封离后的静态真空系统，其压强为

$$P_2 = P_1 + \frac{Ft}{V} \quad (6.2)$$

式中 P_1 ——封离时的真空度 (托)，由式 (6.1) 决定；

t ——封离后经过的时间 (秒)；

V ——真空室的体积 (升)，如电子管的体积。

P_2 为时间的函数，随着各种气源的进入真空空间而不断上升，直到气源与环境气氛达到平衡， Ft 项不再增加为止。

电子管封离后虽为静态，但是管内置有消气剂，因此是一个准静态真空系统。消气剂相当于真空泵，但抽气能力有限，故吸气容量将会逐渐饱和。这时

$$P_3 = P_1 + \frac{F}{S_0} - \frac{V}{S_0} \frac{dP}{dt} \quad (6.3)$$

式中 S_0 ——消气剂及电极材料的化学清除和电清除速率 (升/秒)；

dP/dt ——压强变化率 (托/秒)；

8510441

管子封离时的压强为 P_i 。如果不计封离过程的出气, 则 P_i 就是由式 (6.1) 中 S_e 所维持的平衡压强。由式 (6.3) 可见, P_i 也是时间的函数。

一般来说, 可用降低 F 和增大 S_e 的方法来提高动态系统的真空度。准静态系统中的消气剂在超过寿命时间之后, 吸气容量趋于饱和, S_e 下降; 在一定条件下 (如升温、电子轰击), 原来吸的气体还会重新放出。因此, 按照式 (6.2)、(6.3), 要提高静态和准静态 (电真空器件多属于这种准静态) 情况下的真空度, 必须降低气源 F 。

本章内容就是讨论各种气体来源、气氛相互转化的次级过程、伴随的物质迁移及其对气氛的影响。

§ 6.1 气体来源

6.1.1 溶解

一、金属中气体的溶解度

金属是晶体结构。当溶质溶解于金属中时, 可能有两种情况: 一是溶质跑到了金属晶格的空隙中, 形成填隙式固溶体; 另一种情况是金属晶格上的原子被外来原子所代替, 形成置换式固溶体。对气体溶质来说, 第二种情况出现的可能性较小。因为只有当溶质原子和溶剂原子非常相似时才会发生。晶格的规则排列使气体原子不容易硬挤进金属原子的间隙之中。只有气体原子比金属晶格间隙小得多时才有可能。例如, Fe 的晶格常数是 2.86 埃, 而最小的气体分子 He 的直径是 2.18 埃, H_2 、 O_2 、 N_2 分子的直径更大, 分别为 2.75, 3.64 和 3.75 埃, 都很难挤入。但当它们离解成原子态之后, 其原子直径却分别只有 0.56, 1.32 和 1.42 埃, 就可能进入铁的晶格间隙中。

此外, 金属内所含杂质及其分布, 金属晶粒的大小和取向, 金相结构和缺陷 (如空位、脱位原子、位错等), 也对溶解度有影响。由于上述种种复杂因素, 气体在金属中的溶解规律难以由理论定量地给出, 还须要通过实验来测定。

测量表明,金属表层含有大量的水蒸气,其中有些是在表面上的物理吸附,有些则吸收在金属表面的多孔氧化膜内。金属体内溶解的气体通常是 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 和 CO_2 , 没有水蒸气。这些气体主要是在熔炼过程中吸收、吸留的,也有一部份气体与金属形成化合物而存留于金属中。金属体内的气体含量如折合为标准状态下的气体体积数,通常约为金属自身体积的 10~100%。

电真空器件中所用的材料多为金属。由于氢原子直径最小,容易溶解于金属,而烧氢处理又是广泛采用的工艺,因此,这里着重讨论氢在金属中的溶解。

氢溶于金属有五种类型:

(1) 氢在 Ni、Fe、Co、Cr、Cu、Al、Ag、Mo、Pt、Mn 等金属中形成固溶体,其溶解度 C 与 $\sqrt{P}$ 成正比〔详见式 (1.201b)〕,并随温度上升而增加。这类金属在溶氢过程中伴随着吸热效应〔见式 (1.202b)〕,称为第一类金属。

(2) 在 Ti、V、Zr、Nb、La、Ce、Ta、Th、Pd、Hf 等 IB、VB、VIB 族金属中,氢与金属组成假氢化物。它的溶解度 C 与 $\sqrt{P}$ 成正比,但随温度上升而下降。这类金属在溶氢过程中伴随着放热效应〔见式 (1.202b)〕,称为第二类金属。

(3) 氢同碱金属和碱土金属组成氢化物,如 NaH、CaH₂ 等,形成以离子键结合的离子化合物。

(4) 与 C、Si、S、Se、As 等 IVA、VA、VIA 族元素组成以共价键结合的共价化合物。

(5) Au、Zn、Cd、In、Tl 等金属不能溶解氢。

第一类金属常用作电真空器件的结构材料,氢溶解度较小,大约在 10^4 个金属原子中溶解的氢原子数不超过 4 个。第二类金属常作为消气剂材料,氢溶解度大得多,大约每个金属原子可溶解 0.5~3 个氢原子。钢和不锈钢是金属真空系统和电真空器件常用的外壳材料,图 6.1 给出了氢在不同金相结构的钢材中的溶解度。

粗略地说,CO、CO₂ 只能溶于 Fe、Ni 这样一些金属而形

成碳化物。CO 不溶于 Cu。虽然许多金属不直接溶解 CO 和 CO₂，但在真空中可由于碳的向外扩散并与表面金属氧化物反应，形成 CO、CO₂ 而释出。

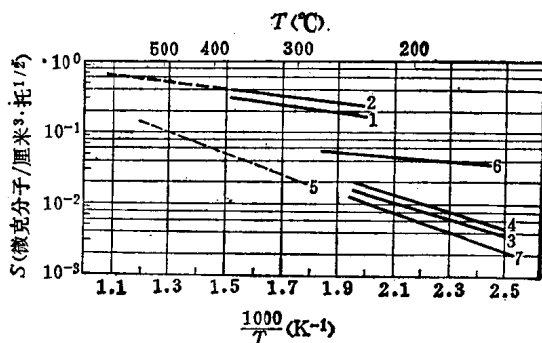


图6.1 H₂ 在各种钢中的溶解度⁽¹⁾

曲线号	金 相 结 构	成 分 (%)					溶解热 q_s (千卡/克分子)
		C	Cr	Ni	Mn	Si	
1	奥氏体	0.07	18.0	8.7			2.2
2	焊接后的铁素体， 残留有奥氏体	0.07	18.0	8.7			2.5
3	铁素体	0.12			0.50	0.01	5.0
4	铁素体	0.09			0.51	0.05	4.0
5	铁素体-珠光体	0.12			0.53	<0.1	4.8
6	珠光体	0.26	14.1	1.3	0.41	0.46	1.1
7	铁素体-珠光体	0.11			0.53	<0.1	6.2

H₂、O₂、N₂在各种金属中的溶解度 S 〔其定义参见式(1.201)]与温度的关系示于图 6.2〔见式(1.202 α))。

二、非金属材料中气体的溶解度

石英(SiO₂)是晶体结构，而主要成份是SiO₂的玻璃(包括石英玻璃)则是非晶体结构。石英晶体的晶格孔径约为4埃；各种玻璃的孔径则随着填充于网格中的金属离子数的增加而变小(图 6.3)。通常，将玻璃粗略地分成两类。一类是硬玻璃或硼硅玻璃，其中主要附加成分是B₂O₃；另一类是软玻璃，其中附加成分为金属氧化物。附加物主要是Na₂O的称为钠玻璃，附加物主

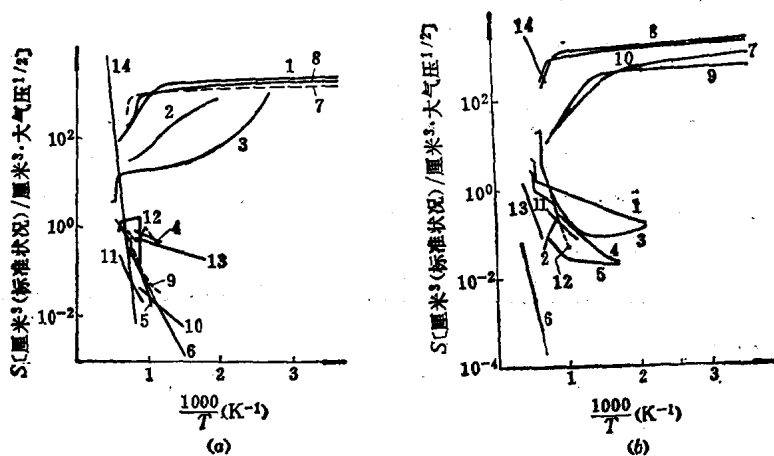


图6.2 各种气体在金属中溶解度随温度的变化⁽²⁾

- (a) 1— H_2 -Ti, 2— H_2 -Ta, 3— H_2 -Pd, 4— O_2 -Cu, 5— N_2 -Fe, 6— H_2 -Cu, 7— H_2 -Ce, 8— H_2 -Th, 9— H_2 -Cr, 10— H_2 -Ag, 11— H_2 -Pt, 12— O_2 -Co, 13— H_2 -不锈钢, 14— H_2 -W.
- (b) 1— H_2 -Ni, 2— N_2 -Mo, 3— O_2 -Ag, 4— H_2 -Fe, 5— H_2 -Mo, 6— N_2 -W, 7— H_2 -V, 8— H_2 -Zr, 9— H_2 -Nb, 10— H_2 -La, 11— H_2 -Co, 12— H_2 -Al, 13— N_2 -Mo, 14— H_2 -Mo.

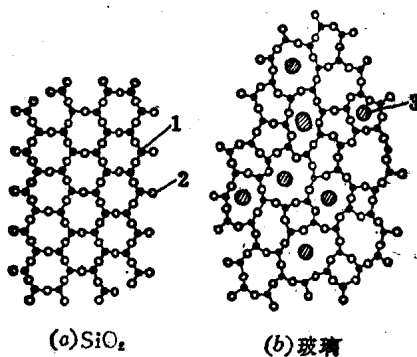


图6.3 玻璃的二维结构示意图

1—硅原子, 2—氧原子, 3—碱金属原子。

要是 PbO 的称为铅玻璃, 等等。气体在玻璃中的溶解有物理的(气体分子简单地吸收、吸留于玻璃网格之中)和化学的(发生化

学反应) 两种情况。

玻璃中水蒸气、 CO_2 、 O_2 、 SO_2 的溶解是玻璃熔融时以化学反应的方式吸收的。其中以水蒸气的溶解为主，其溶解度近似于金属体内气体溶解度的数量级，约比物理溶解的 He 高两个多数量级。水蒸气的溶解常以 OH 基的形式出现。玻璃中金属离子的含量越大（即越软的玻璃），水蒸气的溶解度越高。玻璃的表层也以表面水化物的形式牢固地吸收许多水蒸气，形成风化层（参见 § 7.1）。He 在各种玻璃中的溶解度见图 6.4。其它气体的溶解度见表 6.1。

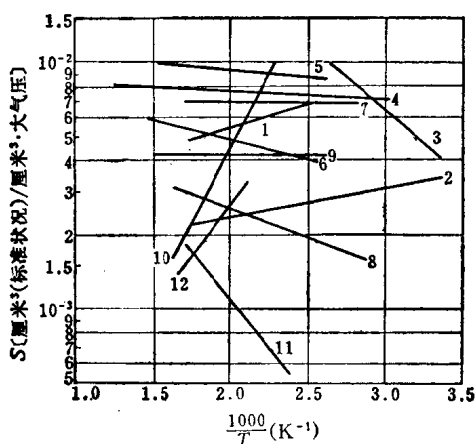


图6.4 He在各种玻璃中的溶解度^[2~4]

曲线号	玻璃型号	百 分 组 成 (%)						
		SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	PbO	Al_2O_3	CaO
1	国产11*	74.8	18	4.2	1.7		1.0	0.3
2	国产95*	78.5	14	5			2	
3	外柯7900	96	3					1
4	派勒克斯7740	81	13	4			2	
5	硼硅7720		93	4		2		1(其它)
6	硼硅7056(650)		90	7			3	
7	硼硅	76.1	16.0	5.4	0.6		1.75	
8	硼硅	75.9	16.0	4.9	0.8		0.4	
9	硼硅	64.7	23.2	4.0	4.1		4.0	
10	硼硅	75.3	7.6	5.7	0.8		6.2	
11	铅硅	56.2		7.6	4.5	30.0	1.2	
12	钠钙	69.1		13.2	1.7		3.3	

表6.1 常温下气体在玻璃中的溶解度^[6~7]

材 料	溶解度[厘米 ³ (标准状况)/厘米 ³ ·大气压]					
	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
硼硅玻璃	6.8×10^{-1}	6×10^{-3}	4.6×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}	6.8×10^{-4}
钠钙玻璃	9.1×10^{-1}	9×10^{-3}		9×10^{-4}	1.8×10^{-3}	
铝硅玻璃	4.6×10^{-2}	3×10^{-4}	4.6×10^{-4}	4.6×10^{-5}		
国产11°玻璃	1.8					
国产8°玻璃	9.4×10^{-1}					

陶瓷是一种晶体和玻璃相的混合物，它有三种类型：氧化物瓷，硅酸盐瓷和氮、硼、碳的化合物。常用的氧化物瓷具有多孔结构，气孔一般占体积的10%，玻璃相的作用是填封气孔。硅酸盐瓷含有较多的玻璃相，约占70%左右，因而溶解气体的情况与玻璃类似。含玻璃相少的氧化物瓷含气较少。

云母是一种天然矿物，成份是钾铝硅酸盐或钾镁铝二硅酸盐，也可以人工合成。云母具有层状结构，层间死空间内吸留的气体较多。为了防止破坏结晶水，烘烤温度不宜过高。合成云母的含气要少得多。

塑料、橡胶类有机材料结构比较疏松，它们的微观孔隙大于各种常见气体分子的直径，气体分子能向内扩散，因此，许多气体或多或少地都能溶解。溶解度大小主要取决于材料与气体分子间的亲合力。H₂O是极性分子，亲合力较大，故溶解度较高，一般约为1~10厘米³(标准状况)/厘米³，惰性气体亲合力最小，故溶解度较小。这类有机材料本身的分子力情况相近，所以，对气体溶解度的差别还与材料的致密程度有关。

材料在足够高温下的出气累积量，在一定程度上可以反映出溶解气体量的情况，本节后面表6.5中的数据可供参考。

6.1.2 渗 透

一、气体对非金属材料的渗透

所有气体，包括惰性气体和某些蒸气都能透过有机材料，气

体对有机材料呈分子态渗透，渗透率比其它材料高，渗透大小的顺序是：



这是由气体分子直径以及气体和有机物分子间的亲和力所决定的。因此，对有机材料应主要考虑水汽的渗透。

各种气体对玻璃、陶瓷的渗透也以分子态进行，故渗透速率与气体压强呈线性关系。各种气体对石英玻璃的渗透情况列于表 6.2。由表可见，气体分子直径越小，越易渗透。但 H_2 与 Ne 的结果相比，说明分子直径不是唯一的因素。在各种气体中，He 最容易透过玻璃，虽然大气中 He 的分压较低，但它从大气的渗入量仍远大于其它气体，因此，对玻璃主要考虑渗 He。研究 He 对各种玻璃的渗透系数 K 时，发现 $\lg K$ 与玻璃中酸性氧化物 ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) 的克分子百分率之间呈线性关系 (图 6.5)。玻璃成分的改变可使 He 的渗透系数变化六个数量级。一般，玻璃越软 (SiO_2 等含量小)，渗透系数越小；玻璃越硬，渗透系数越大，故石英的渗透率最高。当玻璃中酸性氧化物低到在总组成中仅占 20~30% 时，则渗透率很低。这是由于 Na、K、Ca、Pb、Al 等金属离子填塞了晶格间隙所致。

表 6.2 25°C 时各种气体对石英的渗透⁽⁸⁾

气体	气体分子直径 (埃)	渗透系数 K	大气中的 分压强 (厘米汞柱)	从大气中的渗入量 Kp	渗透 速率 次序
		$\left[\frac{\text{厘米}^3 (\text{标准状况})}{\text{厘米}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{厘米汞柱} \cdot \text{毫米}^{-1}} \right]$		$\left[\frac{\text{厘米}^3 (\text{标准状况})}{\text{厘米}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{毫米}^{-1}} \right]$	
He	2.18	5.0×10^{-11}	4.0×10^{-4}	2.0×10^{-14}	1
Ne	2.60	2.0×10^{-16}	1.4×10^{-3}	2.8×10^{-18}	2
H_2	2.75	2.8×10^{-14}	3.8×10^{-6}	1.0×10^{-18}	3
O_2	3.64	1.0×10^{-28}	1.59×10^1	1.6×10^{-27}	4
N_2	3.75	2.0×10^{-29}	5.95×10^1	1.2×10^{-27}	5
Ar	3.67	2.0×10^{-29}	7.05×10^{-1}	1.4×10^{-29}	6

He 对各类玻璃、陶瓷的渗透系数随温度的变化示于图 6.6。

气体在垂直于云母层面方向上的渗透系数很小，例如，He

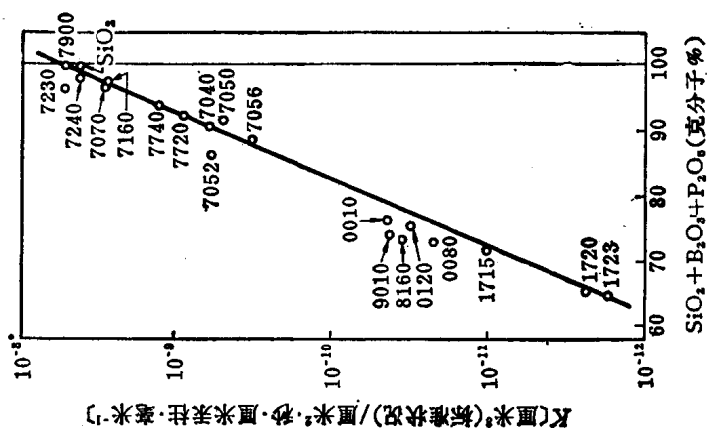


图6.5 He在300°C时的渗透系数K与玻璃含酸性氧化物克分子百分数的关系⁽⁴⁾

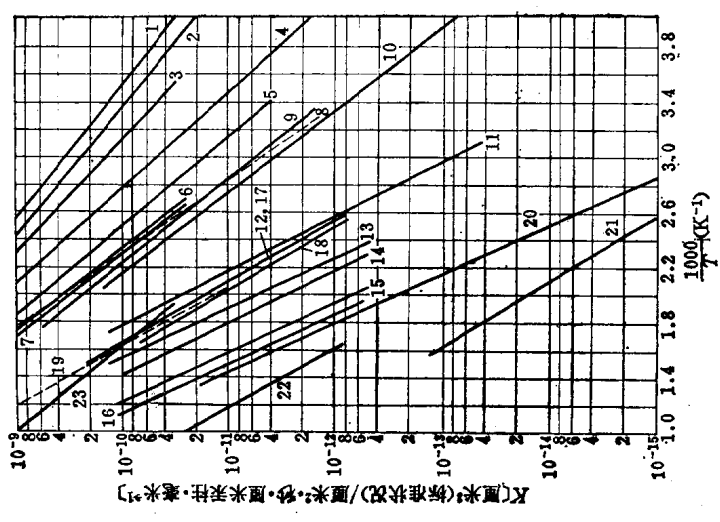


图6.6 He对玻璃①、陶瓷渗透系数与温度的关系^(2~4,8) (图例见下页)

曲线号	材 料		百 分 组 成 (%)											
	类别	牌 号	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	PbO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO
1	石英玻璃	外柯 7900 7240	96	3	—98—	— 2 —				1				
2		熔融石英	100											
3	硼硅玻璃	7160 7070	—98— 70 28			— 1 — 0.5 1.2				1.1		— 1 — 0.1 0.2		
4		派勒克斯 7740	81	13		— 4 —				2				
5		7720	—93—			— 4 —			2		— 1 —			
6		7040	—91—			— 7 —					— 2 —			
7		7050	—92—			— 7 —					— 1 —			
8		7052	—86—			— 6 —					— 5 —			
9		国产 95* 11*	78.5 74.8	14 18		— 5 — 4.2 1.7				2 1.0		0.3		
10		7056(650)	—90—			— 7 —				3				
11	磷玻璃		5 77							11				
12	钠钙玻璃	9010	—75—			—14—					— 8 —			
13		0080	72			—17—				1	—10—			
14	铝硅玻璃	1715	72								—28—			
15		1720	62	5						18	—15—			
16		1723	65								—35—			
17	铅硅玻璃	0010	77			—14—			8		— 1 —			
18		0120	76			—12—			11		— 1 —			
19		8160	74			—12—			8		— 5 —			
20	高铅玻璃		31						61		8			
21	铅硼玻璃		22						78					
22	陶瓷	97%Al ₂ O ₃								97				
23		微晶玻璃9606												

① 由于厂家不同，同一牌号玻璃的配方可能略有差异。