

УДК 537.533

## АДСОРБАТНАЯ ПРИРОДА РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ МЕТАЛЛОВ

*Б. В. Бобыкин, С. К. Любов, Ю. А. Невинный*

На сверхвысоковакуумном электронном спектрометре (при  $10^{-10}$  Тор) исследованы эмиссионные характеристики — относительные интенсивности и естественное энергетическое распределение электронов радиационной электронной эмиссии (РЭЭ) с чисто металлической поверхности тантал-ниобиевого сплава и с поверхности, содержащей адсорбаты. Характеристики измерялись в зависимости от температуры образца в интервале 300—650 К. Установлено, что РЭЭ протекает в структурных образованиях адсорбат-металл. Радиоактивное излучение, возбуждающее РЭЭ, не нарушает в металлах адсорбат-адсорбентные структуры.

Радиационная электронная эмиссия (РЭЭ) — непрерывная во времени эмиссия электронов, протекающая на поверхности различных тел под воздействием радиоактивного излучения. Результаты ее исследований докладывались в [1-3]. По своим характерным свойствам она отлична от истинно вторичной электронной эмиссии; несмотря на некоторое сходство, она также не может быть отождествлена и с экзоелектронной эмиссией. Вместе с тем в [1-3] оставался открытым вопрос, какие именно объекты твердого тела являются эмиссионными центрами РЭЭ. Решению этого принципиального вопроса, касающегося РЭЭ металлов, посвящена настоящая работа. Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-10}$  Тор), и поэтому воздействие остаточного газа на поверхность образцов в ходе измерений было пренебрежимо малым. Элементный состав поверхности контролировался методом оже-электронной спектроскопии. Образцом—эмиттером служил кусочек поликристаллической фольги из сплава тантал-ниобий толщиной 6 мкм. Небольшая толщина образца существенно облегчала его высокотемпературный прогрев при термоочистке, достигавшейся пропусканием через образец электрического тока. Требуемая толщина была получена холодной прокаткой 13 мкм промышленной тантал-ниобиевой ленты. Перед прокаткой кусочек ленты отжигался при температуре 1800 К в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Тор, создававшемся паромасляным насосом. Конечная толщина была получена после трехкратной прокатки.

РЭЭ возбуждалась за счет радиоактивного излучения, исходящего от равномерного распределенных в объеме образца в виде вкраплений распадающихся радиоактивных атомов  $^{182}\text{Ta}$  ( $T_{1/2}=115$  дней). Они были созданы путем облучения запаянной в кварцевую ампулу фольги тантал-ниобий в реакторе ИЯФ АН КазССР тепловыми нейтронами. Облучение осуществлялось в потоке  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup>·с в течение суток. Радиоактивные атомы  $^{182}\text{Ta}$  накапливались в реакции  $^{181}\text{Ta}(n, \gamma)^{182}\text{Ta}$ . Радиоактивность ниобия в образце практически отсутствовала, так как при радиационном захвате нейтронов естественным  $^{93}\text{Nb}$  (100 %) образуется  $^{94}\text{Nb}$ , который распадается исключительно медленно ( $T_{1/2}=2 \cdot 10^4$  лет). Активность после облучения составляла примерно 0.2 мКи ( $7.4 \cdot 10^6$  распадов/с) из расчета на образец площадью 1 мм<sup>2</sup>. В реакторе облучалась фольга размером  $3 \times 10$  мм.

Исследование потока электронов РЭЭ, испускаемых образцом, производилось на сверхвысоковакуумном электростатическом призмном электронном спектрометре [4]. Этот прибор первоначально предназначался для оже-электронного

анализа элементного состава твердых тел. Его рабочий энергетический интервал составляет 150—2300 эВ. Для исследования РЭЭ прибор был дооборудован рядом дополнительных устройств, которые давали возможность предускорять электроны РЭЭ до энергий, соответствующих рабочему интервалу спектрометра, детектировать электроны на выходе спектрометра по необходимости или в токовом режиме или в режиме счета отдельных частиц, проводить очистку поверхности образца путем высокотемпературного прогрева, а также устанавливать и поддерживать заданную температуру образца во время измерений.

Во всех спектральных измерениях электронов РЭЭ применялось предускоряющее напряжение  $U_0=300$  В. При этом предускоряющая электронно-оптическая система была настроена так, чтобы она передавала естественное энерге-

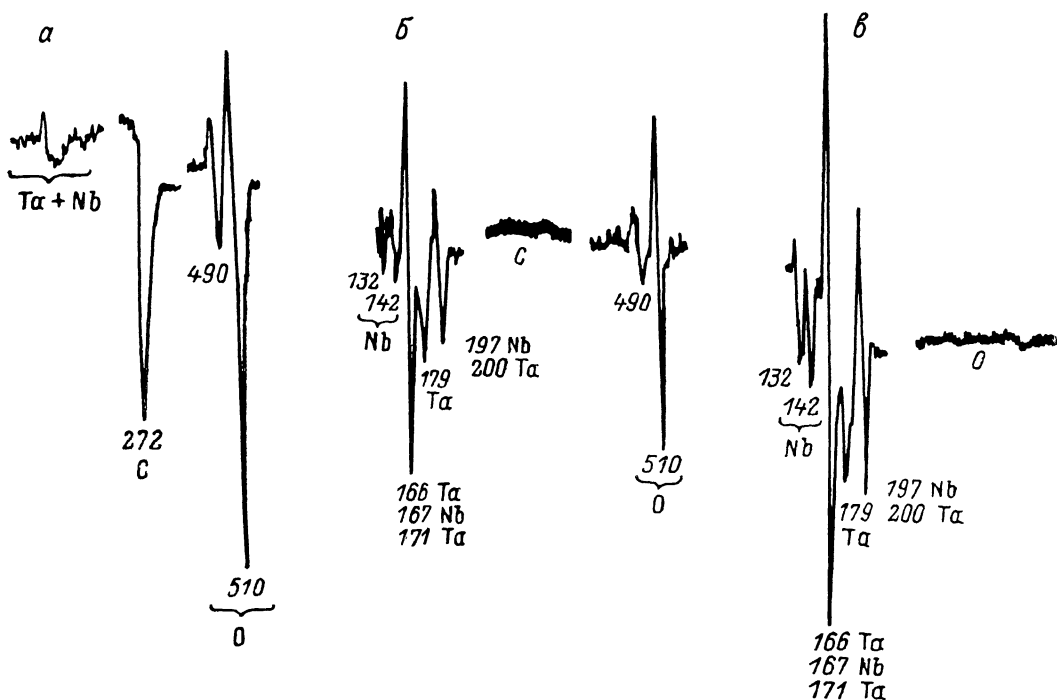


Рис. 1. Оже-электронные спектры атомов приповерхностного слоя образца Та—Nb на различных этапах термоочистки.

а — до термоочистки, атомные концентрационные соотношения  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 6.5 : 3.0 : 1.0$ , б — после прогрева при 1800 К  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 0 : 0.15 : 1.0$ , в — после прогрева при 2500 К  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 0 : 0 : 1.0$ . Энергия электронов первичного пучка 2200 эВ, наклон пучка к поверхности  $12^\circ$ , цифры у пиков указывают энергию оже-электронов в электрон-вольтах.

тическое распределение электронов РЭЭ без искажений. При оже-электронном элементном анализе поверхности образца предускоряющая система выключалась. В процессе исследования РЭЭ измерялись две характеристики: естественное энергетическое распределение испускаемых электронов РЭЭ и их относительная интенсивность. Естественное распределение электронов по энергии является, как известно, важнейшей характеристикой любого электронно-эмиссионного явления; каждому виду электронной эмиссии присуще свое отличительное распределение. Значение энергий  $E$  в распределении в настоящей работе определялось с точностью до контактной разности потенциалов между образцом и электродами (молибденовыми) энергоанализатора, как

$$E = E_{\text{сн}} - eU_0, \quad (1)$$

где  $E_{\text{сн}}$  — измеренное на спектрометре значение энергии,  $U_0=300$  В — предускоряющее напряжение,  $e$  — заряд электрона. Естественное распределение электронов РЭЭ по энергии в целом по форме однотипно, однако его ширина

меняется в зависимости от состояния эмиссионных центров. Представленные ниже данные о ширинах соответствуют значениям ширины («полуширины») распределения на половине высоты, находившемся из соотношения

$$\Gamma = \Delta E_n - \Delta E_{пр}, \quad (2)$$

справедливость которого, как и в [1], проверялась экспериментально;  $\Delta E_n$  — регистрируемая спектрометром полуширина и  $\Delta E_{пр}$  — вклад в полуширину, обусловленный конечной разрешающей способностью спектрометра. Разрешающая способность настоящего прибора составляла  $R=0.13\%$  и, следовательно,  $\Delta E_{пр} = ReU_0 = 0.13 \cdot 10^{-2} \cdot 300 = 0.39$  эВ. Мерой относительной интенсивности

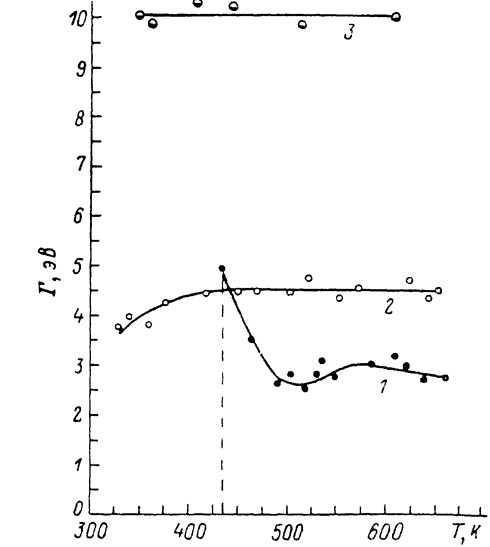
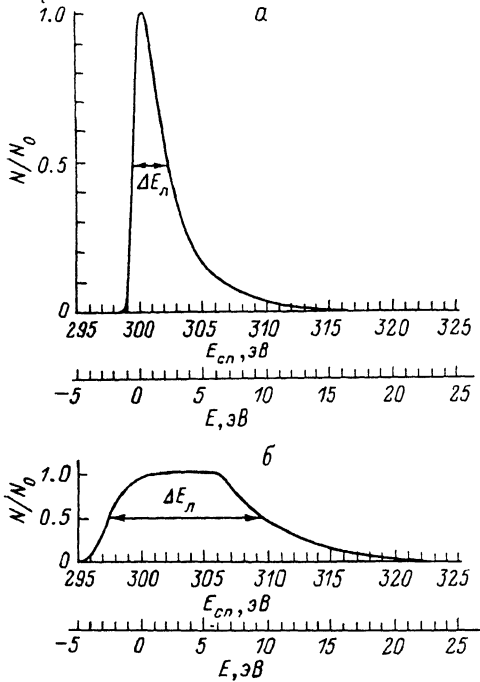


Рис. 2. Типичная форма энергетического распределения электронов, испускаемых металлическим образцом под влиянием радиоактивности.

*a* — при наличии на поверхности адсорбата, *b* — чисто металлическая поверхность.  $E_{cn}$  — кинетическая энергия электронов, измеренная спектрометром,  $E$  — собственная энергия электронов,  $N_0$  — отсчеты детектора в максимуме распределения.

Рис. 3. Зависимость полуширины естественного энергетического распределения электронов от температуры образца при различном элементном составе поверхности.

1 — до термоочистки  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 6.5 : 3.0 : 1.0$ , 2 — после прогрева при 1800 К  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 0 : 0.15 : 1.0$ , 3 — после прогрева при 2500 К —  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 0 : 0 : 1.0$ .

электронов РЭЭ служила величина площади под кривой их энергетического распределения.

Характеристики эмиссионных электронов тантал-ниобиевого образца исследовались при различающемся элементном составе адсорбционного покрытия в широком доричардсоновском интервале температур от 300 до 650 К. Изменение элементного состава поверхности достигалось путем поэтапной ее термоочистки. Сначала характеристики РЭЭ изучались с адсорбционным покрытием, которое сформировалось в основном в ходе предисследовательской подготовки образца и во время технологического прогрева камеры спектрометра для выхода на вакуум  $10^{-10}$  Тор в течение двух суток при 450 К. Оже-электронный анализ показал, что в этом начальном состоянии поверхностный слой состоял преимущественно из углерода и кислорода, о чем свидетельствует соотношение атомных концентраций в слое  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 6.5 : 3.0 : 1.0$  (оже-спектр представлен на рис. 1, *a*). Не исключено, что в адсорбционном слое помимо углерода и кислорода находился также и водород, который методом оже-элементного анализа не

регистрируется. Отметим, что средняя глубина поверхности слоя, подвергнувшегося оже-электронному анализу, согласно справочным данным [5] о средних длинах пробега электронов в твердых телах, составляла 6—8 Å.

Затем характеристики электронного потока РЭЭ с этого же образца изучались в случае, когда из его адсорбционного покрытия был удален углерод, с неточностью, определяемой чувствительностью спектрометра. Удаление углерода осуществлялось путем прогрева образца в вакууме  $10^{-10}$  Тор при 1800 К. После прогрева в поверхностном слое установилось соотношение концентраций  $n_C : n_O : n_{Ta+Nb} = 0 : 0.15 : 1.0$  (оже-спектр представлен на рис. 1, б).

Наконец, чисто металлическая поверхность Ta—Nb была получена после прогрева образца в вакууме  $10^{-10}$  Тор при 2500 К.

Эффективность поэтапной термоочистки поверхности фольги была контролирована сначала на нерадиоактивном материале. Концентрационные соотношения элементного состава оценивались по стандартной для оже-электронной спектроскопии методике [6].

Результаты спектральных исследований электронов приведены на рис. 2, 3 и 4. Оказалось, что всякий раз, когда на поверхности образца содержались адсорбаты (неметаллы) углерод + кислород (рис. 3, 4, кривая 1) или только кислород (кривая 2), форма энергетического распределения эмиссионных электронов всюду была однотипной, свойственной электронам РЭЭ (рис. 2, а). Распределение в области 0.2—1.0 эВ (величина зависит от состояния поверхности) имеет ярко выраженный максимум, после чего наблюдается экспоненциальный спад со средней энергией, лежащей в интервале от одного до нескольких электрон-вольт, т. е. намного больше тепловой энергии  $kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура). При фиксированном количестве адсорбата на поверхности интенсивность эмиссии (при тех температурах, при которых она имеется), а также ширина энергетического распределения эмиссионных электронов изменяются с температурой непрерывно и строго обратимо (рис. 3, 4, кривые 1, 2).

Для чисто металлической поверхности форма энергетического распределения электронов совершенно другая (рис. 2, б). При этом полуширина естественного распределения становится большой ( $\sim 10$  эВ) и не зависящей от температуры (рис. 3, кривая 3). Вместе с тем она оказалась довольно сходной с формой распределения, наблюдавшейся Бронштейном и Щучинским [7] для истинно вторичных электронов с вольфрамового эмиттера при степенях покрытия его барьером  $\theta = 0.3, 0.5$ . Однако в нашем случае часть распределения наблюдается смещенной в отрицательную область значений энергии. Причина этого не совсем ясна, так как смещение довольно велико (до 5 эВ) и не может быть объяснено, например, контактной разностью потенциалов между материалами электродной системы спектрометра и эмиттера. На свойствах истинно вторичной эмиссии с чисто металлической поверхности Ta—Nb образца, по-видимому, отразилось наличие на его поверхности избыточного содержания ниобия, сегрегировавшегося во время прогрева при 2500 К. Выход из объема сплава на поверхность более легкоплавкого компонента ( $T_{пл Nb} = 2487$  С,  $T_{пл Ta} = 2996$  С) при высокотемпературном прогреве представляет собой обычно наблюдающееся явление [8]. О имеющей место сегрегации ниобия на поверхности свидетельствует и рис. 1, из которого видно, что отношения оже-пииков Nb к Ta после прогрева при 2500 К становится заметно большим, чем до прогрева.

Таким образом, настоящие опыты доказывают, что РЭЭ протекает на металлах при условии наличия на их поверхности адсорбционного покрытия. При

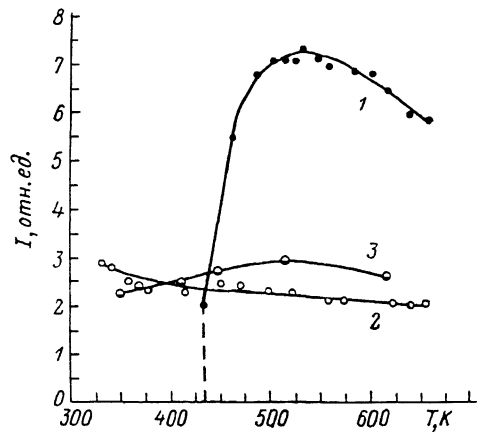


Рис. 4. Зависимость интенсивности эмиссии от температуры образца.

1, 2, 3 — то же, что на рис. 3.

этом значительная чувствительность полуширины энергетического распределения электронов РЭЭ и интенсивности испускания к температуре эмиттера, а также наблюдающаяся строгая обратимость кривых 1 и 2 (рис. 3, 4), характеризующих поведение этих величин с температурой, указывают на то, что электроны РЭЭ испускаются непосредственно электронными структурами адсорбат-металл.

В физике структурных образований адсорбат-металл в настоящее время еще многое остается неясным, и сейчас пока трудно объяснить в деталях наблюдаемое поведение электронно-эмиссионных характеристик с температурой. С другой стороны, видно, что они особым образом отражают физическое состояние данных структурных образований. Так, несмотря на постоянное присутствие возбуждающего поверхность радиоактивного излучения,<sup>1</sup> эти образования, в частности, при углерод-кислородном адсорбатном покрытии не испускают электроны РЭЭ в области температур 300—430 К (рис. 3, 4, кривая 1). Их эмиссионная способность возникает, притом обратимо, только при температурах  $T > 430$  К, т. е. при возвращении к температурам меньше 430 К она снова исчезает.

Отмечая настоящий интересный факт, в порядке замечания оговорим, что при температурах  $T \leq 430$  К эмиссия имеет место только сразу после установки образца в вакуумную камеру, но затем она затухает. Время затухания для разных образцов составляло от нескольких часов до нескольких суток. Вместе с тем, если образец подвергнуть обстрелу внешним электронным пучком, например, для оже-анализа, то эта затухающая эмиссия появляется снова. Появляется она также и после напуска воздуха в камеру, где находится образец. Наблюдение за затухающей эмиссией проводилось в вакууме  $10^{-7}$  Тор при комнатной температуре образца. После затухания она не появлялась вплоть до  $T = 430$  К. Отсутствие эмиссии в этом интервале температур сохранялось и после выхода на вакуум  $10^{-10}$  Тор.

После прогрева при 1800 К тантал-ниобиевого образца с целью удаления с него углерода и сохранения кислорода РЭЭ наблюдалась уже во всем изучаемом интервале температур 300—650 К. Вместе с тем амплитуда изменения величин интенсивности и полуширин энергетического распределения для данной поверхности наблюдалась существенно меньшей, чем для поверхности с адсорбированным покрытием углерод-кислород.

В заключение заметим, что испускание электронов РЭЭ не связано с актами десорбции, в частности электронно-стимулированной десорбции (ЭСД), которая, можно полагать, могла бы происходить под воздействием на адсорбаты радиоактивного электронного излучения. На это указывают специальные опыты по обнаружению в электронном потоке от Ta—Nb образца положительных или отрицательных ионов. Для регистрации положительных ионов в электронном спектрометре была произведена переполюсовка напряжений на его электродах. Для обнаружения же присутствия отрицательных ионов спектрометр был настроен как и для работы с электронами, но на его выходе в области приемной щели прикладывалось постоянное поперечное магнитное поле. Величина поля подбиралась настолько низкой, чтобы не препятствовать поступлению ионов в приемную щель спектрометра, но достаточной для того, чтобы ни один из электронов в нее не попадал. В пределах аппаратного фона не зарегистрировано ни положительных, ни отрицательных ионов. Исходя из величины фона, определявшего в основном точность этих измерений, оценено, что если в потоке и присутствуют десорбаты, то на каждый испущенный электрон приходится по крайней мере менее  $10^{-3}$  отрицательных ионов, менее  $2.2 \cdot 10^{-4}$  положительных и, следовательно, следуя данным обзорной работы по ЭСД [9], менее  $10^{-2}$  нейтралей. Контроль за ионной компонентой проводился в энергетическом интервале от нуля до 30 эВ, определенно превышающем интервал ионных энергий (0—15 эВ) при ЭСД [10].

Наконец, отметим, что возбуждение электронной эмиссии адсорбат-адсорбентных образований радиоактивным излучением, как показывает опыт, не со-

<sup>1</sup> Напомним, что интенсивность возбуждающего эмиссию радиоактивного излучения не зависит ни от каких внешних условий и изменяется во времени только в соответствии с законом радиоактивного распада  $N(t) = N_0 \exp(-0.693 t/T_{1/2})$ .

провождается их заметными изменениями, в то время как при воздействии, например, пучка электронной пушки оже-спектрометра (наши опыты при  $T < 430$  K) такие изменения возникают.

Авторы благодарят А. Я. Чезганову за помощь в проведении измерений, В. Н. Агеева, М. В. Гомоюнову и А. Я. Тонтегоде за полезные обсуждения результатов работы.

### Литература

- [1] Бобыкин Б. В., Невинный Ю. А., Чезганова А. Я., Якимович В. И. ЖТФ, 1977, т. 47, № 10, с. 2132—2143.
- [2] Бобыкин Б. В., Любов С. К., Невинный Ю. А. Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат., 1985, № 2, с. 28—31.
- [3] Бобыкин Б. В., Любов С. К., Невинный Ю. А. Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат., 1985, № 4, с. 3—6.
- [4] Бобыкин Б. В., Волкова И. Г., Галль Р. Н. и др. ЖТФ, 1978, т. 48, № 4, с. 853—859.
- [5] Нефедов В. И. Поверхность, 1982, № 1, с. 4—21.
- [6] Physical Electronics Industries. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 1972.
- [7] Бронштейн И. М., Щучинский Я. М. РиЭ, 1965, т. 5, № 10, с. 1650—1657.
- [8] Дюбуа Б. Ч., Култашев О. К. ФММ, 1966, т. 21, № 3, с. 396—402.
- [9] Агеев В. Н. Поверхность, 1982, № 4, с. 1—17.
- [10] Redhead P. A. Can. J. Phys., 1964, v. 42, N 5, p. 886—905.

Институт ядерной физики  
АН КазССР  
Алма-Ата

Поступило в Редакцию  
23 сентября 1986 г.  
В окончательной редакции  
10 июня 1987 г.