

02;05;11;12

## Низкотемпературная ионная эмиссия

© В.И. Баткин,<sup>1</sup> О.Я. Савченко<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
630128 Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: Batkin@solid.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 21 июня 2001 г.)

Исследуется кинетика эмиссии ионов щелочных металлов с поверхности металлов, прогретых до температуры 800–2500 К. Релаксация ионного тока описывается функцией  $I = Ae^{-B\sqrt{t}} + C/\sqrt{t} + I_0$ . После релаксации эмиссия ионов восстанавливается воздействием на поверхность  $H_2O$  при комнатной температуре. Обсуждается природа явления.

Всплеск эмиссии ионов щелочных металлов при нагревании в вакууме вольфрамовой проволоки впервые наблюдали в начале XX века [1]. Позднее это явление неоднократно описывалось [2,3] в 60-е годы, но детально не исследовалось: мешала низкая воспроизводимость результатов. В последнее время единственными публикациями, которые касались динамики ионной термоэмиссии, были работы [4,5], но они были посвящены шумам ионного тока. Кинетика ионной эмиссии осталась малоисследованной темой. Являясь чувствительным методом наблюдения поверхности, она заслуживает более внимательного изучения. Этому посвящена настоящая работа. Нами выявлены количественные закономерности отклика ионного тока на прогрев эмиттера, позволяющие обсуждать механизм ионной эмиссии. Изучалась эмиссия примесных щелочных ионов из Pt, W, Mo в вакууме и из сплава нихром в атмосфере при температуре эмиттера 800–2500 К. Найдены условия, приводящие к воспроизводимому выбросу ионов: предварительное увлажнение поверхности металлов при комнатной температуре, а также быстрое охлаждение образца.

Экспериментальная установка содержала откачиваемый магнитоэлектрическими насосами вакуумный объем со шлюзовой камерой и радиочастотный масс-спектрометр с разрешением 1u. Служащая эмиттером ионная металлическая проволока нагревалась прямым накалом. Температура центра проволоки оценивалась на основании измеренных тока накала и падения напряжения на проволоке путем численного решения теплофизической задачи. Использовались справочные данные [6]. Коэффициент излучения из [6] умножался на величину  $k > 1$ , отражающую загрязнение поверхности. При первичном отжиге проволоки из W параметр  $k$  уменьшался с 4 до 1.1 и в последующем находился в пределах 1–1.2.

При нагреве неотожженной металлической проволоки до температуры  $\approx 1000$  К наблюдается эмиссия примесных ионов щелочных металлов с плотностью тока  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Со временем ток ионов  $I$  быстро падает, затем падение тока замедляется и он приходит к уровню  $I_0 = 10^{-3}$ – $10^{-4}$  от первоначальной величины.

Наши наблюдения показали, что падение тока происходит закономерно с характерной временной зависимостью

$$I = Ae^{-B\sqrt{t}} + C/\sqrt{t} + I_0. \quad (1)$$

Для иллюстрации на рис. 1 показаны осциллограммы тока  $K^+$  с проволок из W (1 и 2) при температуре соответственно 1530 и 1760 К и из Pt (3) при 1430 К. Кривые показывают аппроксимацию данных по формуле (1). Часто имелось два участка разной экспоненциальной зависимости (2 и 3): релаксация с большим показателем  $B$  сменялась более медленной релаксацией. Параметр  $C$  при этом сохранялся неизменным. Недостатком подобных экспериментов было то, что следующий опыт приходилось делать с новым образцом, имеющим индивидуальные свойства. В начале опыта поверхность образца была грязной, к концу очищалась. Иногда закономерная релаксация тока нарушалась его нерегулярными бросками. Необходим был способ создания воспроизводимого всплеска ионной эмиссии.

Было замечено, что после длительного пребывания при комнатной температуре на воздухе эмиттирующая способность металлов увеличивается. Мы проверили влияние на отожженную в вакууме при 2500 К вольфрамовую проволоку атмосферного воздуха, сухого  $N_2$ ,  $H_2$ , паров воды и пришли к выводу, что влияние воздуха вызвано содержащейся в нем влагой. Самый большой эффект дает однократный контакт поверхности с  $H_2O$  в жидкой фазе. Результат смачивания поверхности сохраняется после пребывания эмиттера в вакууме  $10^{-3}$  Па в течение 1000 с. Адсорбция эмиттером газов  $N_2$ ,  $H_2$  приводит к выбросу ионного тока малой амплитуды ( $\approx 1/30$  от эффекта паров  $H_2O$ ) и короткой длительности.

На рис. 2 приведены данные релаксации тока ионов  $K^+$  с активированной поверхности сплава нихром (1), Pt (2), Mo (3), и W (4, 5). Эмиттеры предварительно отжигались до полной релаксации ионного тока. После контакта с водой при комнатной температуре они нагревались до температуры отжига, составлявшей соответственно 1000, 1400, 1400, 1650 и 850 К. Опыты со сплавом нихром производились на воздухе, с

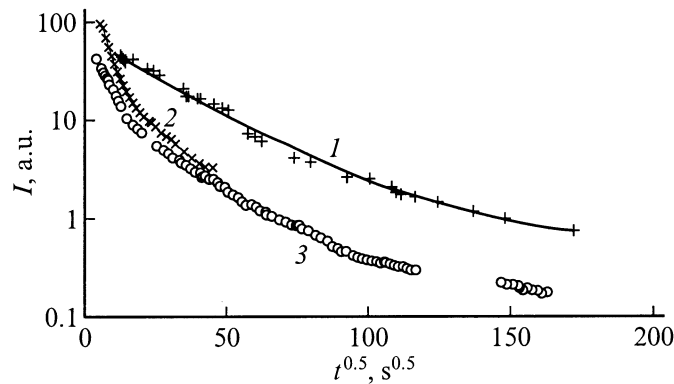


Рис. 1. Релаксация тока  $K^+$  с нагретой проволоки: 1 — W при 1530 К, 2 — W при 1760 К, 3 — Pt при 1490 К.

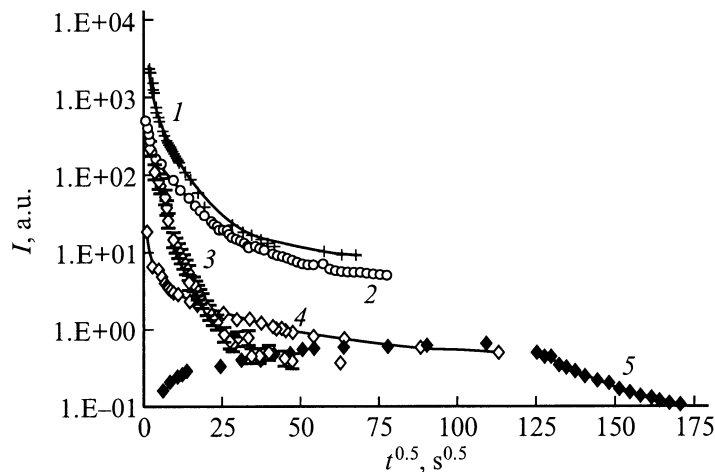


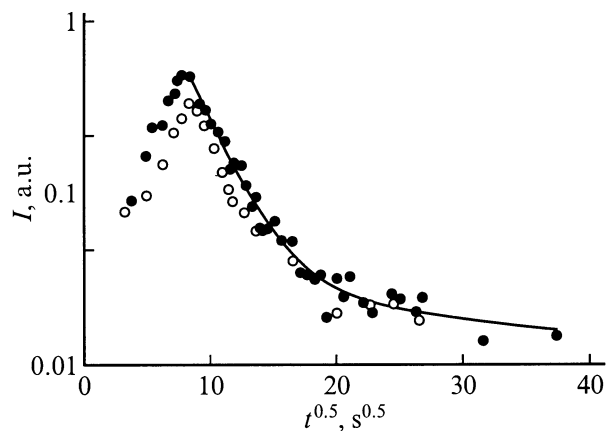
Рис. 2. Релаксация тока  $K^+$  с нагретой проволоки после отжига в вакууме и контакта с  $H_2O$ : 1 — нихром при 1000 К, 2 — Pt при 1400 К, 3 — Mo при 1400 К, 4 и 5 — W при 1650 и 850 К.

другими материалами (кроме активации) — в вакууме  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па. Кривые — результат аппроксимации данных функцией (1). Параметры аппроксимации приведены в таблице. Кривая для сплава нихром имела 2 участка с разными параметрами  $A$ ,  $B$ . Эмиссия ионов  $K^+$  наблюдалась при температуре выше 800 К. При предельно низких температурах удлиняется от  $t < 1$  с до  $t > 1$  h фаза роста ионного тока (5). За этой фазой следует релаксация тока, описываемая формулой (1). Начало отсчета времени в (1) совпадает не с моментом появления тока ионов, а с началом прогрева образца. Это указывает на то, что эмиссия ионов происходит в несколько этапов. Вначале образуется реагент, концентрация которого всегда определяется формулой (1), а затем возникает лимитируемая этим реагентом эмиссия ионов. Косвенным подтверждением многостадийности ионной эмиссии служит наблюдавшийся нами эффект закалки образца. При быстром охлаждении проволоки наблюдается выброс ионов, причем их ток релаксирует таким же образом, что и при нагревании. На рис. 3 показана реакция тока  $K^+$  на быстрое охлаждение

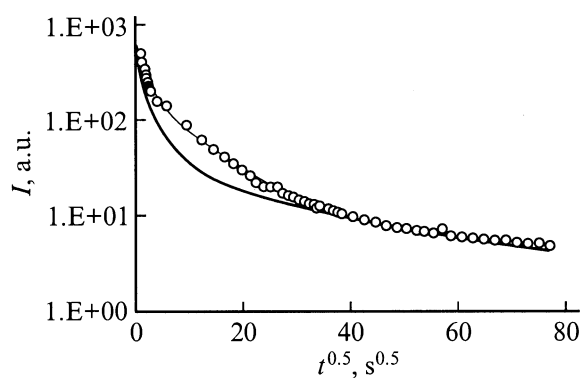
вольфрамовой проволоки от температуры  $T = 2300$  до 1830 К (1) и от 2140 до 1830 К (2). Значения ионного тока увеличиваются, пока не достигнут кривой и далее следуют вдоль нее. Кривая описывается функцией (1) с параметрами  $A = 13$ ,  $B = 0.41$ ,  $C = 0.297$ ,  $I_0 = 0.0055$ . Время отсчитывается от момента охлаждения. Выброс ионов наблюдается только при наличии ионной эмиссии в исходном состоянии.

При быстрых вариациях температуры ток ионов меняется по закону Аррениуса. Энергия активации  $E_a$  велика и принимает несколько значений для разных образцов одного материала. Для вольфрама наблюдались значения  $E_a = 2.27$ , 3.33 и 4.58 eV. Эти величины существен-

№	Металл	$T$ , К	$A$	$B$	$C$	$I_0$
1	Нихром	1000	1120(7050)	0.212(0.644)	465	2.11
2	Pt	1400	133	0.123	350	0
3	Mo	1400	249	0.284	17	0
4	W	1650	1.62	0.0347	16	0.33
5	W	850	944	0.0617	13.3	0



**Рис. 3.** Релаксация тока  $K^+$  с W проволоки на ее охлаждение: ● — от 2300 до 1830 К, ○ — от 2140 до 1830 К. Кривая — аппроксимация.



**Рис. 4.** Кинетика эмиссии  $K^+$  с платины: жирная кривая — компонента  $\sim 1/\sqrt{t}$ , тонкая — полный ток.

но больше энергии десорбции ионов  $\approx 1\text{ eV}$  [5,7,8]. Они не менялись после сублимации окисной пленки при отжиге в вакууме и после восстановления ионной эмиссии водой. Вероятно, источник ионов находился не на поверхности образца, а по границам зерен. В таком случае величина  $E_a$  характеризует энергию выхода ионов на поверхность, а наблюдаемая нами кинетика ионной эмиссии отражает релаксацию границ зерен после прогрева образца.

Многочисленные эксперименты показывают, что функция (1) свойственна кинетике разнообразных явлений эмиссии ионов щелочных металлов. Кинетика (1) наблюдалась при различных изменениях условий, в том числе после незначительного, на 30 К, повышения температуры и после резкого охлаждения образца. Началом отсчета времени в (1) являлся момент изменения условий. Ряд фактов (высокая энергия активации, нечувствительность к состоянию поверхности) позволяют отнести кинетику (1) к явлениям на границах зерен. Сложность таких явлений в нестационарных условиях и ограниченность фактического материала не позво-

ляют однозначно толковать явление, ответственное за наблюдаемые закономерности релаксации ионного тока. Ограничимся обсуждением возможного происхождения этих закономерностей. Процесс ионной эмиссии содержит предварительную стадию, которая происходит независимо от наличия ионов на выходе процесса и диктует основные его количественные характеристики. Именно с этой стадией мы связываем обсуждаемые ниже модели. Член  $C/\sqrt{t}$  в формуле (1) привычно ассоциируется с диффузией. На рис. 4 его вклад отображен жирной кривой на фоне полной зависимости  $I(t)$  для платины, взятой из рис. 2. Отсутствие значительного количества адсорбированных поверхностью ионов и способность эмиттера к регенерации говорят о том, что ионы поступают из локальных источников на поверхности металла. Их транспортировка, вероятно, происходит по границам зерен. При свойственном металлам вакансионном механизме зернограничной диффузии [9] временную зависимость ионного тока  $\sim 1/\sqrt{t}$  можно связать с поведением вакансий. После импульсного воздействия на материал вакансии концентрируются в межзеренных границах, а затем диффундируют в глубь зерен. Происхождение члена  $\exp(-B\sqrt{t})$  объяснить сложнее.

Такую зависимость можно связать с дифференциальным уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{a}{\sqrt{t}}n, \quad (2)$$

которое описывает реакцию частиц с вакансиями или другим диффундирующим реагентом. Чтобы разделить процесс, описываемый уравнением (2), и процесс, дающий диффузионный член  $C/\sqrt{t}$  в (1), нужно принять, что вблизи поверхности имеются два сорта частиц, лимитирующих поступление ионов на поверхность. Эти частицы образуются при быстром изменении условий. Первый, преобладающий, тип диффундирует в глубь материала, а второй дезактивируется, вступая в реакцию с первым. В этой схеме показатель  $B$  в формуле (1) связан с амплитудой  $C$  пропорциональной зависимостью. Данное предположение противоречит результатам экспериментов. Большие значения  $C$  отвечают меньшим значениям  $B$ . Схема с тремя видами частиц неоправданно сложна. Более адекватной представляется модель, предполагающая одномерность пространства, в котором происходит процесс. Группа частиц совмещает броуновское движение в таком пространстве. Возможно, это происходит вдоль дислокации или ступеньки на грани кристалла. Если взаимодействие между частицами приводит к их выбыванию, то число частиц уменьшается  $\sim 1/\sqrt{t+t_0}$ . Если частицы выбывают вследствие их реакции с насыщенными центрами поглощения, то их число релаксирует как  $\exp(-B\sqrt{t})$ . Для цепочки узлов, доля  $n$  которых занята центрами, показатель  $B$  получается  $1.64n\sqrt{\nu}$ , где  $\nu$  — частота перескока частиц между узлами. Есть пример, демонстрирующий оба закона релаксации. Это система вакансий, в которой одиночные вакансии объединяются в протяженные ступени. Число одиночных вакансий уменьшается сначала

ла  $\sim 1/\sqrt{t+t_0}$ , когда преобладают парные слияния, затем  $\sim \exp(B\sqrt{t})$ . Для того чтобы могла иметь место точная суперпозиция двух кинетик, приходится предположить, что две кинетики — это два сорта частиц, объединенных тем, что они способствуют продвижению ионов щелочных металлов на поверхность.

В заключение отметим, что функция (1) пригодна не только для описания кинетики эмиссии ионов щелочных металлов, но и для более сложных явлений. В [10] изучалась релаксация интенсивности рассеяния медленных ионов водорода и азота танталовой мишенью после ее импульсного прогрева. Повторный анализ показал, что функция (1) лучше аппроксимирует данные, чем принятая в работе зависимость  $\sim \exp(-kt)$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-02-17535).

## Список литературы

- [1] *Richardson W.* // Proc. Roy. Soc. 1913. Vol. 89. P. 507–513.
- [2] *Kaminsky M.* в кн. Успехи масс-спектрометрии / Под ред. Дж.Д. Уолдрона. М.: ИЛ, 1963. С. 130–139.
- [3] *Панценков Г.М., Колцин А.М.* // ДАН СССР. 1960. Т. 131. С. 357–359.
- [4] *Gladiszewski L.* // Int. J. Mass. Spectrom. and Process. 1994. Vol. 144. P. 123–126.
- [5] *Gladiszewski L., Wiertel M.* // Electron Technol. 1997. Vol. 30. N 2. P. 228–230.
- [6] *Физические величины* / Под ред. И.С. Григорьева, У.З. Мейлихова. М.: Энергоиздат, 1991. 1232 с.
- [7] *Kawaro H., Funato K., Matsuc S. et al.* // Thermochemica Acta. 1997. Vol. 299(0). P. 67–80.
- [8] *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [9] *Каур И., Густ В.* Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 446 с.
- [10] *Баткин В.И.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 106–109.