

Автоионная микроскопия урана в режиме непрерывного испарения полей

СУВОРОВ А. Л., КУКАВАДЗЕ Г. М., СКОРОВ Д. М., БОБКОВ А. Ф., КУЗНЕЦОВ Б. Я., КАЛИН Б. А.,
ВОЛКОВ В. Б., ЗАЙЦЕВ С. В.

УДК 535.82:546.791

В работе [1] сообщалось о предварительных результатах автоионно-микроскопического изучения урановых образцов. Было отмечено, что при получении устойчивых изображений определяющим является кинетика процесса испарения полей [2, 3]. Как известно, для одного и того же материала некоторое среднее время $\bar{t}$ пребывания атома в связанном состоянии в поле F ($\bar{t} = 1/k_{\text{и}}$, где $k_{\text{и}}$ — константа скорости испарения) определяется энергией его связи с поверхностью, т. е. его атомным окружением. Поэтому кинетика испарения полей поверхностных атомов, а также получаемая в результате этого процесса окончательная форма поверхности определяются исходной геометрией поверхности и кристаллической структурой материала. В то же время само испарение полей может проводиться в двух режимах — непрерывном и импульсном; геометрия (в атомных деталях) получаемых при этом поверхностей может существенно различаться. Непрерывное испарение полей осуществляется, когда напряженность поля F у поверхности образца поддерживается постоянной, причем $F \geq F_{\text{и}}$. При импульсном испарении потенциал образца и соответствующая ему напряженность поля испытывают одиночные или периодические кратковременные (несколько микросекунд) пульсации. В результате при подходящем подборе ΔF один импульс приводит к удалению (испарению) с поверхности лишь наиболее слабо связанных атомов. В данном исследовании автоионный микроскоп был использован для изучения непрерывного испарения полей.

Оценка испаряющего поля

Наиболее существенным вопросом теории представляется оценка энергии активации процесса Q_n в поле F . Поскольку энергия активации Q_0 при $F = 0$ определяется из термодинамического цикла

$$Q_0 = \Lambda + \sum_n (V_{\text{и}})_n - n\varphi = \Lambda + I_n - n\varphi \quad (1)$$

(здесь Λ — энергия сублимации; n — заряд испаряемого иона; $(V_{\text{и}})_n$ — n -й потенциал ионизации; φ — работа выхода), задача сводится

к отысканию наиболее корректного аналитического выражения для $\Delta Q = Q_0 - Q_n$, соответствующего снижению потенциального барьера Q_0 в поле F . Для металлической связи полагаем [4]:

$$\Delta Q = (n^3 e^3 F)^{1/2} - \frac{1}{2} (\alpha_a - \alpha_{\text{и}}) F^2, \quad (2)$$

где e — заряд электрона; α_a и $\alpha_{\text{и}}$ — поляризуемости атома и иона соответственно. Приравняв ΔQ величине Q_0 , т. е. $Q_n = 0$, удалось оценить значения так называемых «испаряющих полей» $F_{\text{и}}$ для большинства материалов [5, 6], а также предсказать наиболее вероятные типы испаряемых ионов. Однако по поводу подобных оценок следует сделать три серьезные оговорки. Во-первых, эти расчеты основаны на весьма дискуссионных теоретических положениях (например, существование вблизи от поверхности металла порога Шоттки, преодолеваемого за счет термической активации [3]). Во-вторых, из-за существующей неопределенности в значениях α_a и $\alpha_{\text{и}}$ для большинства металлов в указанных расчетах не учитываются поляризационные эффекты, т. е. полагается, что $Q_0 = (n^3 e^3 F)^{1/2}$. И, наконец, в-третьих, определенные таким образом значения $F_{\text{и}}$ соответствуют не началу испарения (в отличие от экспериментальных значений), а случаю, когда испарение уже идет с высокой скоростью. Проведенная теоретическая оценка показывает, что соответствующее началу «практического» испарения значение $F_{\text{и}}$ меньше расчетного на 5–8%.

Ранние теоретические оценки испаряющего поля для урана ($n = 1$) дают значения 4,24 [6] и 4,2 $\text{e}/\text{\AA}$ [5]. В табл. 1 приведены значения $F_{\text{и}}$ для четырех типов ионов, оцененные по обычной формуле,

$$F_{\text{и}} \approx \frac{1}{n^3 e^3} (\Lambda + I_n - n\varphi) \quad (3)$$

и для сравнения согласно [3]

$$F_{\text{и}} = \frac{\Lambda + I_n - n\varphi - \frac{3,6n^3}{r_a}}{nr_a}, \quad (4)$$

где r_a — атомный радиус атомов металла с единственной связью. Как видно из табл. 1, наиболее вероятный тип испаряемых ионов для урана — U^{+2} .

Расчетные значения напряженности
испаряющего поля для урана

Таблица 1

n	$I_n, \text{эВ} [7, 8]$	$Q_0, \text{эВ}$	$F_{\text{и}}^*, \text{эВ/Å}$	$F_{\text{и}}^{**}, \text{эВ/Å}$
1	6,49	8,2	4,668	4,036
2	17,79	16,72	2,425	2,288
3	37,59	33,44	2,875	2,429
4	74,29	67,06	5,985	4,608

* — расчет по уравнению (3);
 ** — расчет по уравнению (4), при $\Lambda = 5,09 \text{ эВ} [6]$;
 $\Phi = 3,08 \text{ эВ} [9]$; $r_a = 1,39 \text{ Å} [10]$.

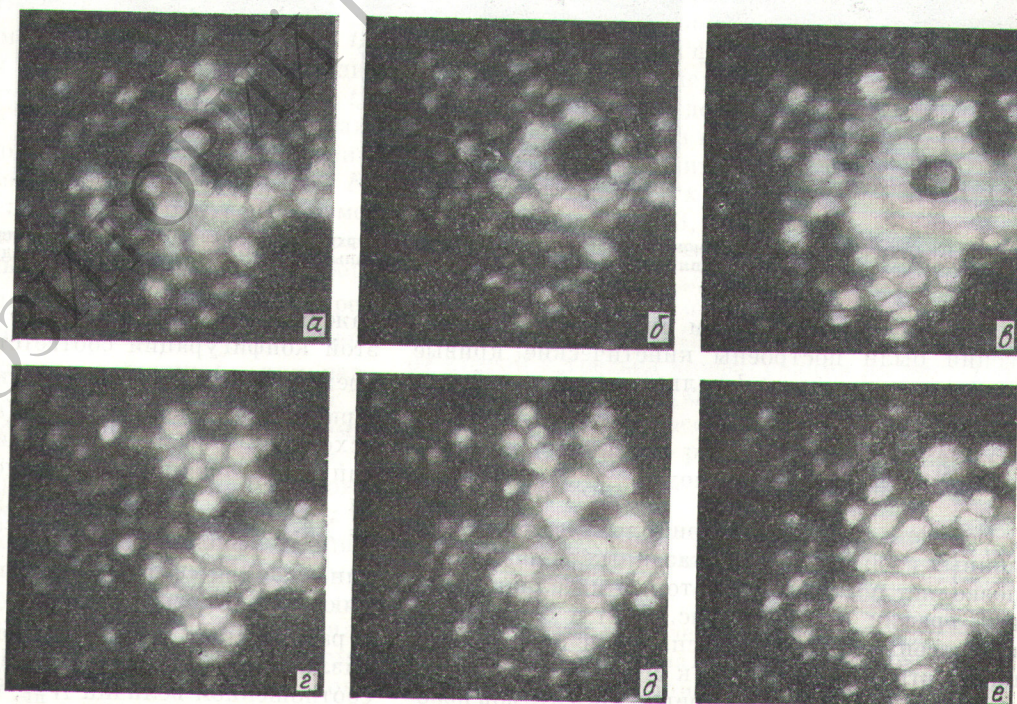
Эксперимент

В качестве образцов использовали острия, изготовленные по описанному [1] методу из волооченных проволочек природного урана диаметром 0,2 мм. Окончательный отжиг проволоки проведен при температуре $\sim 910^\circ\text{C}$ в течение 3 ч с последующим охлаждением в вакууме со скоростью 4 град/мин. Эксперименты проводили в полуметаллическом разборном автоионном микроскопе [11]. Температура образцов во время исследования составляла 78°K . Изучению предшествовал обезгаживающий прогрев острия в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$. Изображающим газом служил спектрально чистый гелий при давлении $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$

Полученные автоионные изображения усиливали с помощью трехкамерного электронно-оптического преобразователя типа УМ-92 [12] и регистрировали кинокамерой РФК-5. Экспозиции составляли 0,5—5,0 сек, время перемотки пленки 50 мсек.

Типичная серия автоионных изображений уранового образца в области одной кристаллической грани, отражающая процесс непрерывного испарения полем, приведена на рис. 1. Изображения получены после неудачной попытки полировки образца путем испарения полем, приведшей к его разрушению (обрыву) под действием электрического поля огромными механическими напряжениями при $U = 20 \text{ кВ}$.

Образовавшаяся поверхность обрыва имела выступ (образование подобных бугорков обсуждалось, например, в работах [13, 14]) с хорошо разрешаемой на автоионном изображении структурой поверхности. Картина (динамика) испарения полем образца в области указанной грани зарегистрирована при пяти значениях потенциала образца U . Причем эти значения U выбирали таким образом, чтобы временные интервалы съемки были значительно меньше времени испарения одной верхней плоскости. Испарение каждой плоскости регистрировали в среднем на 10—40 кадрах; всего проанализировано 550 кадров



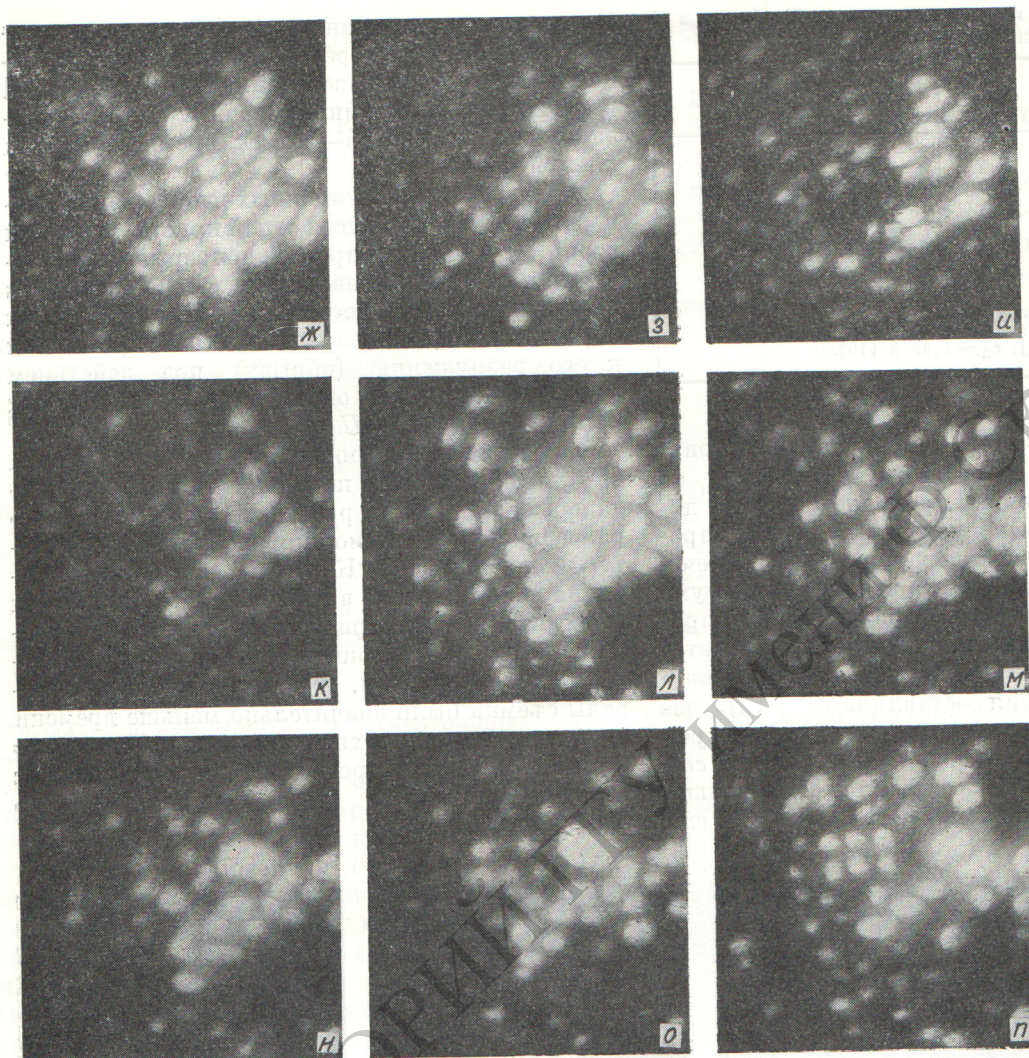


Рис. 1. Серия гелиевых автоионных изображений участка поверхности уранового образца, полученных в процессе непрерывного испарения полем при $U = 21,9$ кВ с временными интервалами 5,0 сек для кадров а — е и 4,0 сек для остальных.

По полученным сериям автоионных изображений были построены кинетические кривые изменения диаметра d кольца одной и той же плоскости (рис. 2).

Кинетика испарения полем

Совместный анализ серий полученных автоионных изображений и указанных зависимостей позволяет построить некоторый идеализированный график $d = f(t)$ (рис. 3, а) и следующую качественную картину испарения полем одной плоскости. Сложившаяся к моменту $t_1 = 0$ относительно стабильная конфигурация атомов изоб-

ражена на рис. 3, б. В поле F каждому атому этой конфигурации соответствует свое среднее время пребывания в связанном состоянии $\bar{t}_{ст}$. Причем очевидно, что $\bar{t}_{ст}$ (атомы 1 а, б) для исходной конфигурации минимально. Если, например, оценивать согласно [15] энергию связи атома с поверхностью значением $N_{пр} = \sum_i k_i N_i$, где N_i — число соседей в i -й координационной сфере, а коэффициенты k_i определяются принятым законом убывания энергии с расстоянием, то соотношение времен $\bar{t}_{ст}$ для различных атомов будет определяться не только соотношением величин $N_{пр}$, но и соотношением

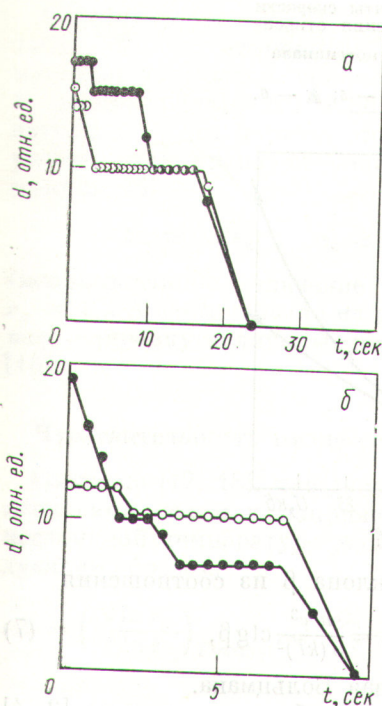


Рис. 2. Типичные временные зависимости диаметра d отображаемого кольцеобразного края непрерывно испаряемой плоскости при $U=22,5$ и $24,0$ кэ (а и б соответственно), построенные для двух взаимно перпендикулярных направлений.

● — ↑; ○ — →;
○ — ↑, →.

локальных значений F_L над атомами. Последнее определяется локальной геометрией поверхности, в частности степенью «выступания» данного атома на поверхности, и в теоретических оценках может быть учтено весьма приближенно. Итак, первыми в момент времени $t_2 \approx t_1 + \bar{t}_{ст}$ испаряются атомы 1 а, б, причем происходит это не обязательно одновременно (время $\bar{t}_{ст}$ усреднено, процесс носит вероятностный характер). Испарение атома 1а приводит к изменению для соседних атомов 3а и 3б параметров F_L и $N_{пр}$; последний параметр существенно изменяется и для более удаленных атомов, если рассматривать больше координационных сфер, т. е. время $\bar{t}_{ст}$ для них уменьшается. Через время $t \leq \bar{t}_{ст}$ атомы 3 а, б испаряются. В зависимости от соотношения величин $\bar{t}_{ст}$ для различных возможных положений испаряются и другие атомы (сначала, по-видимому, атомы 2а, б, в, г; потом 3б, в, д, е; затем 4а, в, г, е и наконец 4б, д); процесс идет до тех пор, пока не будет «зафиксирована» к моменту времени t_3 новая относительно стабильная конфигурация (на рис. 3, б ей соответствуют заштрихованные, соединенные между собой атомы). Ясно, что среднее время устойчивого «существования» конфигурации и в большей степени время $\Delta t_1 + \Delta t_2$ могут различаться для разных кон-

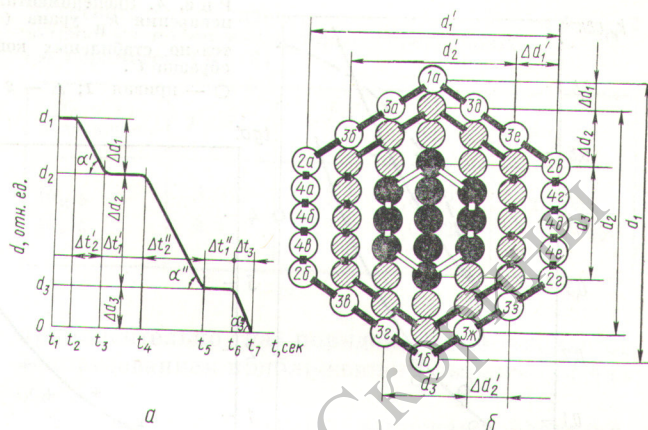


Рис. 3. Кинетика процесса непрерывного испарения полем при $U = \text{const}$:

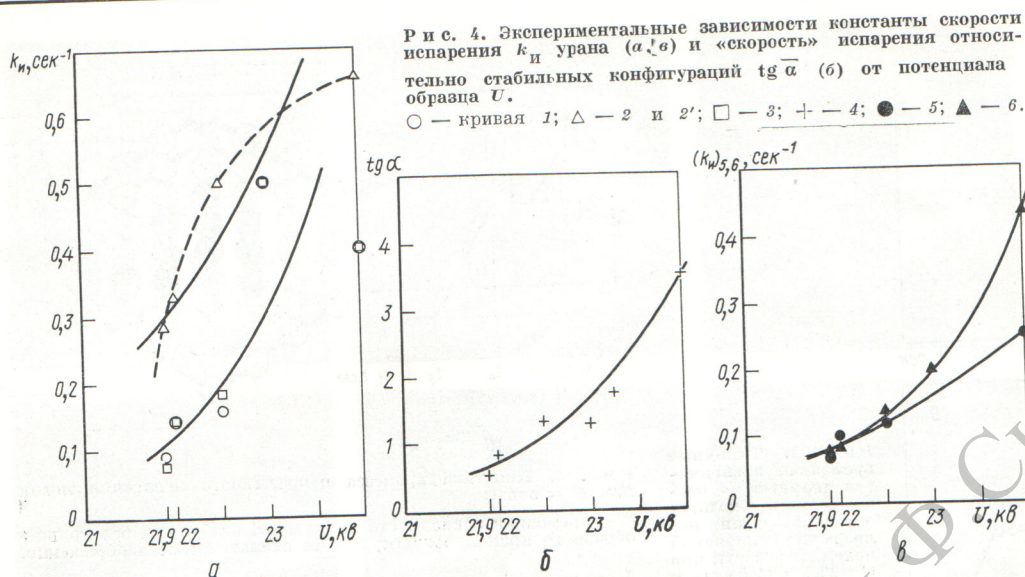
а — временная зависимость диаметра d отображаемого кольцеобразного края плоскости; б — ее схематическое изображение.

фигураций, уменьшаясь при сокращении их линейных размеров. Наблюдаемый же на практике различный наклон «кривых испарения» (на рис. 3, а — α' , α'' и α''') может быть объяснен как различным типом атомов в разных конфигурациях (при малых размерах исключительно «угловые» атомы с малой связью), так и вероятностью процесса. При обсуждении кинетики испарения следует иметь в виду и возможность непрерывного испарения сразу двух или более кольцеобразных краев (за время $\Delta t_2''$ на рис. 3, а). Основанием для такого утверждения является тот факт, что величина всех измеренных по экспериментальным зависимостям типа рис. 2 спадов (скачков) в диаметрах колец Δd оказалась в пределах ошибки, равной или кратной расстоянию, соответствующему разнице диаметров двух соседних колец — Δd_1 , $\Delta d_1'$ и $\Delta d_2'$ на (рис. 3, б. С помощью рис. 3, б легко объяснить и различие «кратности» указанной разницы в зависимостях рис. 2а, б, соответствующих двум взаимно перпендикулярным направлениям (Δd_2 и $\Delta d_2'$ при переходе от второй к третьей конфигурации на рис. 3, б, которой соответствуют зачерненные атомы).

Ввиду указанных особенностей $k_{и}$ определяли в настоящей работе различными способами

$$\left. \begin{aligned} (k_{и})_1 &= 1/\bar{\Delta t}_1 \quad (\text{см. рис. 3, а}); \\ (k_{и})_2 &= 1/\bar{\Delta t}_2 m, \quad \text{где } m — \text{число непрерывно испаренных конфигураций}; \\ (k_{и})_3 &= 1/\bar{\Delta t}_3. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Зависимости определенных указанным способом $k_{и}$ от потенциала образца U (и, следовательно, от пропорциональной ему напряжен-



Р и с. 4. Экспериментальные зависимости константы скорости испарения k_i урана (а, в) и «скорость» испарения относительно стабильных конфигураций $\text{tg } \alpha$ (б) от потенциала образца U .
○ — кривая 1; △ — 2 и 2'; □ — 3; + — 4; ● — 5; ▲ — 6.

ности поля F) приведены на рис. 4, а. Значения k_i определены из соответствующих временных интервалов Δt (см. рис. 2 и 3, а) по уравнениям (5) — кривые 1, 2, 3 и выражению (6) — кривые 5, 6, причем кривая 6 построена для значений, определенных непосредственно по кривым 1 и 2. Пунктирная кривая 2' соответствует тем же экспериментальным значениям, что и 2, но в ней учтено значение k_i для $U = 24,0$ кВ, явно заниженное. Заметим, что с увеличением напряжения на образце точность определения k_i уменьшается. Это вполне естественно, поскольку скорость кинематографической регистрации изображений постоянна. На рис. 4, б приведена подобная зависимость для $\text{tg } \alpha$. Окончательные же значения k_i были определены по формуле

$$(k_i)_{5,6} = \frac{(k_i)_1 (k_i)_2}{(k_i)_1 + (k_i)_2}, \quad \text{т. е. } \overline{\Delta t} = \overline{\Delta t}_1 + \overline{\Delta t}_2. \quad (6)$$

Для расчета $(k_i)_5$ взяты непосредственно экспериментальные значения, а для расчета $(k_i)_6$ значения уже из «сглаженных» (сплошные линии на рис. 4, а) графиков. Соответствующие им зависимости приведены на рис. 4, в.

Радиус образца и напряженность электрического поля

Поскольку для анализируемого образца не было получено общее разрешенное в атомных деталях автоионное изображение, для определения среднего радиуса образца R_0 двух значений k_i [(k_i)₅ и (k_i)₆] были построены зависимости — $\ln k_i = f(V\bar{U})$. Согласно существующим представлениям это прямые; R_0 нахо-

дится по углу наклона β из соотношения

$$R_0 = \frac{n^3 e^3}{5 (kT)^2} \text{ctg } \beta, \quad (7)$$

где k — постоянная Больцмана.

Для учета влияния изображающего газа [3, 4] и главным образом обеспечения достаточно эффективного охлаждения образца температура T в формуле (7) заменена на $T_{\text{пр}}$. Указанное значение получено из данных по испарению полем вольфрамового образца в идентичных условиях. Радиус острия в этом случае определяли числом отображаемых кольцеобразных краев плоскостей между полюсами центральной грани (011) и гранями {112} [6], а соответствующие двум случаям испарения величины F' и F'' эмпирическим соотношением

$$F = U/5R_0. \quad (8)$$

Использованное значение $T_{\text{пр}}$ рассчитывали из уравнения

$$T_{\text{пр}} = \frac{[8e^3 (F' - F'')]^{1/2}}{k \ln (k'_i/k''_i)}. \quad (9)$$

Полученные значения R_0 составляют 1520 [расчет по (k_i)₅] и 1120 Å [расчет по (k_i)₆], а вычисленные по формуле (8) значения F (использованные значения U определены экстраполяцией графиков рис. 4, в) равны соответственно 3,42 и 4,35 в/Å.

Сравнительный анализ результатов, а также учет того факта, что изображения наблюдались в гелии (поле автоионизации $\sim 4,5$ в/Å), позволяет заключить, что испарение урана электрическим полем происходит в виде двухзарядных ионов, а F_i составляет $\sim 4,35$ в/Å.

Сопоставление $F_{\text{и}}(U^{+2}) = 2,425 \text{ эВ/Å}$ (см. табл. 1) с оцененным из эксперимента позволит рассчитать величину $\Delta\alpha = \alpha_a - \alpha_{\text{и}}$. В данном случае $\Delta\alpha = 86,2 \text{ Å}^3$, что приблизительно на два порядка превышает результат расчета для урана по эмпирическим соотношениям [5]

$$\alpha_{\text{и}} \approx 0,2r_{\text{и}}^{5,5}; \quad \alpha_a \approx (r_a - r_{\text{и}})r_a^2 \quad (10)$$

(использованное значение ионного радиуса $r_{\text{и}} = 1,2 \text{ Å}$ заимствовано из работы [5] и учитывает поправку величины, полученной в работе [16]).

Чувствительность процесса

Согласно [17, 18], чувствительность скорости испарения полем к напряженности поля при постоянной температуре можно выразить следующим образом:

$$\xi = \left(\frac{\partial \ln k_{\text{и}}}{\partial \ln F} \right)_{T=\text{const}} \approx \frac{bQ_0}{2kT} + \frac{4}{3} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{\Delta_0^{3/2}}{neF}, \quad (11)$$

где $\hbar$ — деленная на 2π постоянная Планка;

$$\Delta_0 = \frac{\hbar^2}{8M \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{|s'|} \right)^2 (kT)};$$

M — масса поверхностного атома; s и s' — накланы (в эВ/Å) боковых сторон треугольника с высотой, равной энергии активации процесса Q_n , которым аппроксимируется преодолеваемый испаряемым атомом потенциальный барьер, а

$$b) \approx 1 - \frac{2(\alpha_a - \alpha_{\text{и}})F^2}{Q_0}, \quad (12)$$

причем при $T > T_{\text{кр}}$ ($T_{\text{кр}} \sim 70^\circ \text{ K}$) вторым членом уравнения (11) можно пренебречь.

Указанная величина ξ была получена (табл. 2) из соответствующей логарифмической зависимости, построенной для $(k_{\text{и}})_5$ и $(k_{\text{и}})_6$ и $n = 2$. Полученные экспериментальные значения позволяют допустить постоянство ξ в анализируемой области напряженностей поля. Отметим, что рассчитанные по уравнению (12) и приведенные в табл. 2 значения $\Delta\alpha = \alpha_a - \alpha_{\text{и}}$ отличаются от реальных значений этой разности

Чувствительность процесса испарения полем и некоторые определяемые ею параметры ($n = 2$) Таблица 2

Исходное значение $k_{\text{и}}$	$F, \text{ эВ/Å}$	ξ	b	$\Delta\alpha, \text{ Å}^3$
$(k_{\text{и}})_5$	3,015	12,7	0,0102	13,055
$(k_{\text{и}})_6$	4,1	16,2	0,00324	6,6056

приблизительно на порядок, что объясняется использованием приближенного выражения для Q_n .

В заключение авторы выражают благодарность Ю. Г. Абову за постоянное внимание и интерес к работе.

Поступила в Редакцию 1/IX 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворов А. Л. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 4, с. 14.
2. Брэйдон Д. В сб.: Автоионная микроскопия. М., «Мир», 1971, с. 34.
3. Мюллер Э. В., Цонь Т. Т. Автоионная микроскопия. М., «Металлургия», 1972, с. 72.
4. Gomer R., Swanson L. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1613.
5. Brandon D. Surface Sci., 1965, v. 3, p. 1.
6. Мюллер Э. В. «Успехи физ. наук», 1962, т. 77, с. 481.
7. Емельянов А. М., Ходеев Ю. С., Горохов Л. П. «Теплофизика высоких температур», 1970, т. 8, с. 296.
8. Емельянов А. М., Ходеев Ю. С., Горохов Л. Н. Там же, с. 508.
9. Riviere J. Proc. Phys. Soc., 1962, v. B80, p. 116.
10. Barrett C. Structure of metals. N.-Y., McGraw Hill, 1952, p. 646.
11. Кузнецов В. А., Кукавадзе Г. М., Суворов А. Л. «Приборы и техника эксперимента», 1969, № 2, с. 152.
12. Бутелов М. М., Бобков А. Ф. и др. «Приборы и техника эксперимента», 1971, № 6, с. 137.
13. Комар А. П., Шредник В. Н. «Докл. АН СССР», 1962, т. 144, с. 541.
14. Суворов А. Л., Бобков А. Ф., Соколов А. Г. В сб.: Структура и свойства монокристаллов тугоплавких металлов. М., «Наука», 1973, с. 63.
15. Суворов А. Л. Там же, с. 52.
16. Ahrens L. Geochim. et cosmochim. acta, 1952, v. 2, p. 155.
17. Brandon D. Philos. Mag., 1966, v. 14, p. 803.
18. Tsong T. Surface Sci., 1968, v. 10, p. 102.