

### 中低能质子致金属氧化物二次电子发射系数研究

陈佳林<sup>1,2</sup>, 黎明<sup>2</sup>, 王诗尧<sup>1</sup>, 邵剑雄<sup>1</sup>, 谈效华<sup>2</sup>, 金大志<sup>2</sup>, 向伟<sup>2</sup>, 崔莹<sup>1</sup>, 陈熙萌<sup>1</sup>

1

(1. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 测量了中低能质子致氧化钛和氧化锆二次电子发射系数。结果表明, 20 nA/cm<sup>2</sup>束流下各二次电子发射系数与其电子能损近似成正比, 比例因子 $\Lambda$ 较Sternglass理论值偏大约50%, 表面吸附层影响二次电子发射系数。束流密度为7  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>的100 keV质子束长时间测量时, 二次电子发射系数 $\gamma$ 和正比例因子 $\Lambda$ 在前100 s内快速下降并逐渐稳定至理论值。

**关键词:** 中低能质子; 金属氧化物; 二次电子发射系数

中图分类号: O562.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0660-05

金属氧化物是一种储氢材料<sup>[1,2]</sup>, 在溅射负离子源和中子发生器及中子屏蔽材料<sup>[3]</sup>等方面有重要的应用。在溅射负离子源中可作为产生氩负离子的阴极溅射材料<sup>[4]</sup>, 在中子发生器中可作靶材料<sup>[5]</sup>, 由于载能离子与金属氧化物相互作用会有二次电子从表面发射, 这部分二次电子将对溅射负离子源和中子发生器的工作性能带来影响<sup>[6]</sup>。Wolf<sup>[7]</sup>、Sternglass<sup>[8]</sup>、Schou<sup>[9]</sup>等人先后对二次电子发射的理论机理开展了研究, 认识到离子在固体中的电离辐射能量损耗是固体发射二次电子的最主要原因。Rothard<sup>[10]</sup>等人测量了从氦到氙的中低速离子轰击不同金属表面所产生正向和背向发射系数与入射离子能量的关系, 表面发射系数与电子能损近似成正比, 比例常数为一定值且只在小于50 keV低能区稍有偏离。李德慧<sup>[11]</sup>等人对低能重离子轰击钨靶发射系数随入射速度的变化关系开展了研究, 结果表明在入射离子速度大于动能发射阈值而小于玻尔速度的范围内, 发射系数与入射速度成正比。

这些研究大都集中在金属材料, 对金属氧化物二次电子发射系数的研究还很少, 本研究对中低能段入射质子致氧化钛和氧化锆二次电子发射系数进行了研究, 并对此能量段发射系数随能量的变化关系进行了分析。

## 1 实验

实验在兰州重离子加速器国家实验室320 kV高压电子回旋共振离子源(ECRIS)原子物理实验平台上进

行。质子束由14.5 GHz电子回旋共振离子源提供, 靶室带电磁屏蔽, 靶室及其内部二次电子测量装置如图1所示。束流进入靶室后, 经 $\Phi 3$  mm光阑准直, 穿过偏压极开孔(10 mm $\times$ 6 mm)正入射金属氧化物靶, 偏压极狭缝与样品表面距离为40 mm。偏压极(Cage)可加+100 V或-100 V偏压, 靶接地, 靶电流测量精度为pA量级。

二次电子能谱研究表明<sup>[12]</sup>, 离子束所致材料二次电子的动能大部分集中在20 eV以内, 高能区电子极少, 在测量二次电子发射系数时可忽略这部分高能区电子, 可认为二次电子动能全部集中在100 eV以内。偏压极加+100 V偏压测得靶电流 $I_+$ , 加-100V偏压测得靶电流 $I_-$ , 则二次电子发射系数可由下式表示:

$$\gamma = q \cdot \frac{I_+ - I_-}{I_-} \quad (1)$$

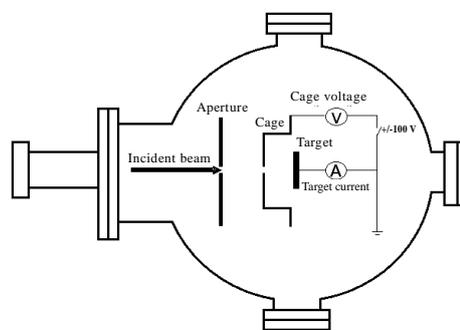


图1 靶室及内部二次电子发射系数测量装置示意图

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(11205136)

作者简介: 陈佳林, 男, 1986年生, 硕士生, 兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000, E-mail: chenjl2011@lzu.edu.cn

Fig.1 Target chamber and the inner setup for secondary electron emission measuring

式中,  $q$  为入射离子所带电荷量, 本实验中入射离子束为质子束,  $q=1$ 。

## 2 结果与讨论

氧化钛和氧化锆样品制备在 Mo 衬底上, 制备过程中先在清洁的 Mo 衬底上分别蒸镀一层厚 8  $\mu\text{m}$  的 Ti 膜和 Zr 膜, 再在专用的充气系统中加热吸气, 由 PVT 法结合称重法计算得两样品的原子比 D/Ti 和 D/Zr 分别为 1.70 和 1.74。制备好的样品真空储存于玻壳中, 样品在从玻壳取出到装入二次电子发射系数测量靶室的过程中暴露大气时间为 0.5 h, 测试过程中靶室真空度优于  $2 \times 10^{-6}$  Pa。

### 2.1 20 nA/cm<sup>2</sup> 质子束入射下的二次电子发射系数 $\gamma$

为减小入射离子在样品中的沉积和选择性溅射效应, 以减小样品原子比的变化, 首先选用 20 nA/cm<sup>2</sup> 的小束流开展测试, 束流能量由低到高。图 2 给出了 20 nA/cm<sup>2</sup> 质子束致氧化钛和氧化锆样品二次电子发射系数随入射能量的变化关系。可见, 2 种样品的变化趋势类似, 氧化钛在约 80 keV 达到最大值, 氧化锆的最大值出现在 60 keV 左右, 然后均开始缓慢下降。氧化锆样品的二次电子发射系数高于氧化钛样品。

离子致靶二次电子产额包括动能二次电子产额和势能二次电子产额, 由于在本实验研究中入射质子势能很小(12.59 eV), 势能电子产额相对于动能二次电子产额极小<sup>[11]</sup>, 可以忽略势能电子产额的贡献, 认为所测到的电子产额为动能二次电子产额。根据 Sternglass<sup>[8]</sup>等人的研究, 中低能区离子致靶二次电子产额与材料电子能损满足线性关系, 即:

$$A = \frac{\gamma}{S_e} \quad (2)$$

$A$  和入射离子的种类及能量状态等无关, 只和样品几

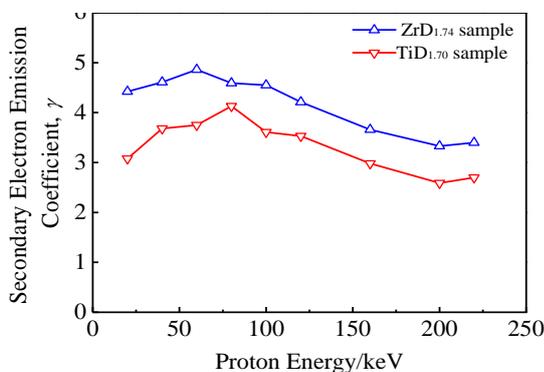


图 2 20 nA/cm<sup>2</sup> 质子束入射下的二次电子发射系数  $\gamma$

Fig.2 Incident energy dependence of the electron emission

系数  $\gamma$  for each sample bombarded by 20 nA/cm<sup>2</sup> proton beam

何、表面状态和材料等因素有关, 具体有:

$$A = \frac{\Gamma A l}{2E_0} \quad (3)$$

式中,  $\Gamma$  为表面溢出几率, 与表面势垒及到达样品表面的内二次电子平均动能有关。对于金属材料,  $\Gamma$  在 0.8 到 0.9 之间<sup>[8]</sup>, 这里取值 0.85;  $A$  为样品内部所产生内二次电子运动的统计方向性因子, 其值略大于 0.5, 或者近似为 0.6<sup>[13]</sup>, 这里取值 0.6;  $E_0$  表示平均产生 1 个内二次电子所消耗的入射离子能量, 它不随样品的材料种类变化, 与靶材原子的电离势和激发概率几乎没有关系, 却与载能离子电离多种气体原子和分子介质时的情况相吻合, 这里取值 25 eV<sup>[8]</sup>;  $l$  为内二次电子迁移的特征衰减长度, 只和材料的原子数密度及其核电荷数有关。各参数取值带入式(3), 求得各样品的比例因子如表 1 所示。

中低能区质子入射氧化钛和氧化锆的电子能损  $S_e$  数据使用 SRIM 2010 软件<sup>[14]</sup>的结果, ZrD<sub>1.74</sub> 和 TiD<sub>1.70</sub> 在此能段对入射质子的电子能损  $S_e$  相当, 而表 1 中 ZrD<sub>1.74</sub> 的  $A$  理论计算结果大于 TiD<sub>1.70</sub>, 由式(2)可知, ZrD<sub>1.74</sub> 的二次电子发射系数应高于 TiD<sub>1.70</sub>, 与图 2 所示实验数据中两样品发射系数的相对大小一致。

中低能区质子入射氧化钛和氧化锆样品的电子能损  $S_e$  结合实验测得的二次电子发射系数  $\gamma$  可得  $A$  随质子束入射能量的变化关系, 如图 3 所示。在 20 ~ 50 keV 能区, 二次电子发射系数随着入射能量迅速下降, 而在

表 1 各样品的特征衰减长度与比例因子理论计算结果  
Table 1 Theory results of the character diffusion length and the proportion factor for each sample

Sample	$l/\text{nm}$	$A_{\text{theory}}/\text{nm eV}^{-1}$	$A_{\text{measured}}/\text{nm eV}^{-1}$
TiD <sub>1.70</sub>	1.063	0.0108	0.014 ± 0.002
ZrD <sub>1.74</sub>	1.229	0.0125	0.021 ± 0.002

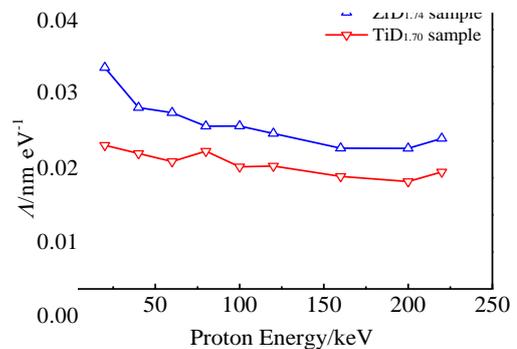


图 3 20 nA/cm<sup>2</sup> 质子束入射下的比例因子  $A$

Fig.3 Incident energy dependence of the proportion factor  $A$  for each sample bombarded by 20 nA/cm<sup>2</sup> proton beam

大于 50 keV 的能段呈稳定趋势,这与 Rothard<sup>[10]</sup>等人测量得离子束与金属相互作用二次电子发射现象类似。氧化钛和氧化锆二次电子发射系数在一定程度上也与电子能损成正比关系,这与金属材料的情况一致。表 1 同时给出了各样品正比例因子  $A$  的实验值及理论值。

2.2 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  质子束入射下的二次电子发射系数  $\gamma$

为了研究束流密度和作用时间对样品二次电子发射系数的影响,开展了 100 keV 质子束在 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下致氧化钛和氧化锆二次电子发射系数的测量,二次电子发射系数随时间的变化关系如图 4 所示。可见,在起初的 100 s 内,二次电子发射系数急剧下降,随着时间的增加,下降速率逐渐减小,700 s 后,氧化钛的二次电子发射系数稳定在  $2.4 \pm 0.1$ ,氧化锆样品的二次电子发射系数稳定在  $2.7 \pm 0.1$ 。

用 SRIM 2010 模拟出氧化钛和氧化锆在 100 keV 质子束入射下的电子能损,将其和表 1 所示比例因子计算结果带入式(2),求得 100 keV 质子束入射下的二次电子发射系数示于表 2。

100 keV 质子束在 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下比例因子  $A$  随时间的变化关系如图 5 所示。可见,各样品比例因子  $A$  在前 100 s 内迅速下降,随后比例系数逐渐趋于稳定。表 3 给出了各样品比例因子  $A$  在 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流下的稳定值及理论值。

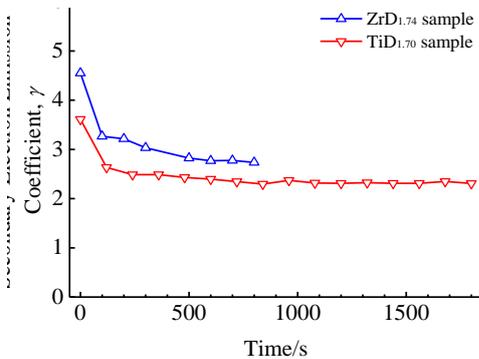


图 4 100 keV 质子束在 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下致氧化钛和氧化锆二次电子发射系数随时间的变化关系

Fig.4 Emission coefficient versus the irradiation time for each sample under 100 keV, 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  proton beam

表 2 100 keV 质子束在 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下致氧化钛和氧化锆二次电子发射系数的理论值和测量值

Table 2 Eventual emission coefficient and the theory result for each sample under 100 keV, 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  proton beam

Sample	$\gamma_{\text{theory}}$ (100 keV)	$\gamma_{\text{measured}}$ (100 keV)
TiD <sub>1.70</sub>	0.0108	0.0106 ± 0.0002
ZrD <sub>1.74</sub>	0.0125	0.0132 ± 0.0002

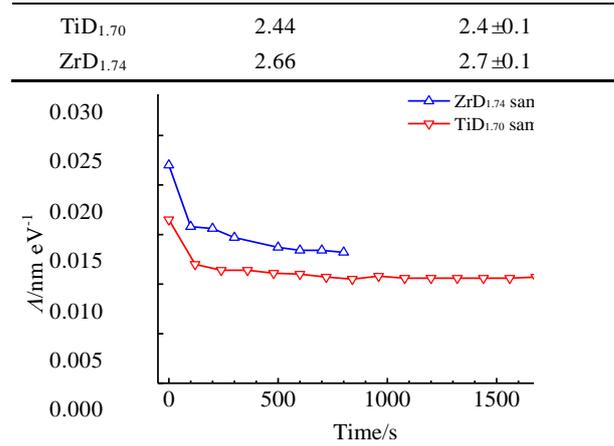


图 5 100 keV 质子束在 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下比例因子  $A$  随时间的变化关系

Fig.5 Proportion factor versus the irradiation time for each sample under 100 keV, 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  proton beam

表 3 100 keV 质子束在 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下致氧化钛和氧化锆比例因子  $A$  的理论值和测量值

Table 3 Steady proportion factor  $A$  and the theory result for each sample under 100 keV, 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  proton beam

Sample	$A_{\text{theory}}/\text{nm eV}^{-1}$	$A_{\text{measured}}/\text{nm eV}^{-1}$
TiD <sub>1.70</sub>	0.0108	0.0106 ± 0.0002
ZrD <sub>1.74</sub>	0.0125	0.0132 ± 0.0002

3 分析讨论

20 nA/cm<sup>2</sup> 质子束轰击下,比例因子实验值随入射能量的增加有微弱的减小趋势,且稳定值较理论值偏大。随着入射能量的增大,入射离子与样品相互作用产生的高能内二次电子倾向于有更大的前向性,而使得这部分内二次电子对总体发射系数的贡献减小,导致发射系数缓慢减小<sup>[15]</sup>。但这种影响程度极小,且整体下降趋势缓慢,这与实验中前几个能量点快速下降的现象相差较大,此效应并不是导致比例因子下降的主要因素。

7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  质子束轰击下,各样品二次电子发射系数  $\gamma$  及比例因子  $A$  在前 100 s 内急剧下降,随后逐渐稳定,在实验测量的时间范围内,各样品发射系数及比例因子最终稳定值与理论值符合较好。

3.1 束靶相互作用对材料原子比的影响

为评估 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  质子束轰击下离子沉积和溅射效应对样品原子比的改变,采用 SRIM 2010 模拟出 100 keV 质子在氧化钛中的氩原子溅射率约为 1%,平均投影射程为 0.61  $\mu\text{m}$ ,束流照射 1800 s 后样品原子比改变仅为  $1.1 \times 10^{-4}$ 。

为评估  $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  质子束轰击下温升效应对样品原子比的改变，假设实验中束流入射下样品温度均匀升高，做绝热近似，采用有限元软件计算得 1800 s 后样品温升约为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 。离子束分析表明氧化钛样品在温度大于  $343 \text{ }^\circ\text{C}$  时，样品表面才明显有氦气体放出<sup>[16]</sup>。实验过程中每次测量，持续时间为 300 s，则可估计每次测量时间内样品温度远小于  $343 \text{ }^\circ\text{C}$ ，可认为样品表面不会有气体放出，可以忽略样品原子比因温度升高而引起的变化。

离子沉积和离子束选择性溅射效应以及热效应对样品原子比的改变很小，不是引起实验中二次电子发射系数及比例因子显著下降的主要因素。

### 3.2 温度对二次电子发射系数的影响

温度对二次电子发射系数本身有一定的影响<sup>[8]</sup>，有近似表达式：

$$\frac{l(T_1)}{l(T_2)} = \frac{1 + \beta T_2}{1 + \beta T_1} = \frac{\gamma(T_1)}{\gamma(T_2)} \quad (4)$$

式中， $\beta \approx 2.5 \times 10^{-3}$ ，当温升为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  时，样品二次电子发射系数相对室温下减小约 5%。为验证温度的影响，实验中对氧化钛样品在  $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下持续测量 1800 s，暂停 3600 s 后继续测量。如图 6 所示，二次电子发射系数无明显变化，测试时的温升不会对二次电子发射系数带来大的影响。

### 3.3 表面状态对二次电子发射系数的影响

由于样品在转移安装过程中不可避免的会暴露大气，样品表面会吸附一定量的分子层，吸附分子层对二次电子发射系数有较大的影响<sup>[17,18]</sup>，此影响来自于吸附分子层本身的二次电子产额和对样品表面溢出几率的改变，这种影响可以使所测二次电子发射系数偏大百分之几十到几倍不等。为了表征样品的表面状态，实验前对氧化钛样品开展了离子束分析检测，图 7 所示的结果表明样品表面存在一定量的 C 和 O。若二次

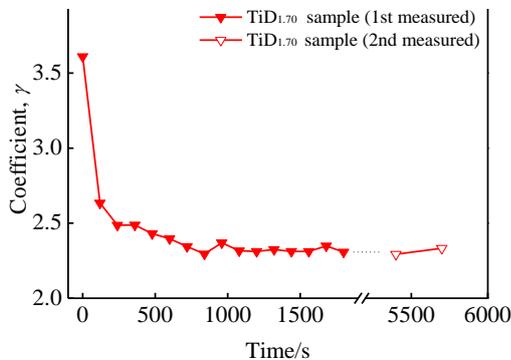


图 6  $100 \text{ keV}$  质子束在  $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  束流密度下致氧化钛二次电子发射系数暂停 3600 s 前后对比

Fig.6 Secondary electron emission coefficient before and after a

3600 seconds pause for  $\text{TiD}_{1.70}$  bombarded by  $100 \text{ keV}$ ,  $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  proton beam

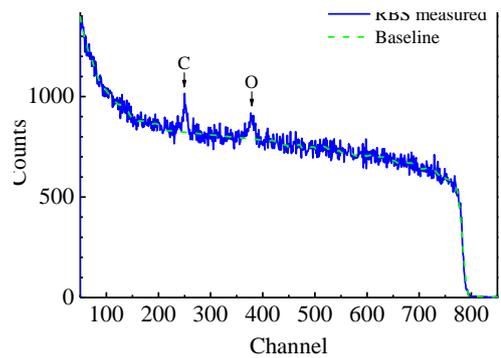


图 7  $6.0 \text{ MeV}$   $\alpha$  粒子对氧化钛样品的背散射谱

Fig.7 Backscattered spectra for  $\text{TiD}_{1.70}$  under  $6.0 \text{ MeV}$   $\alpha$  particle beam

电子只来自含 C 和 O 吸附分子层本身，则氧化钛和氧化锆样品测得的发射系数将基本一样，这与实验现象不符，且实验测得  $20 \text{ nA}/\text{cm}^2$  质子束轰击下氧化钛和氧化锆样品比例因子拟合值与理论值均偏大约 50%，可归因于样品表面吸附分子导致的表面溢出几率增大。

束流照射下样品二次电子发射系数随照射离子通量满足以下指数关系<sup>[19]</sup>：

$$\gamma(\Phi) = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty) e^{-\sigma\Phi} \quad (5)$$

其中， $\gamma_0$  为离子束起初照射瞬间的发射系数值， $\gamma_\infty$  为离子束照射下发射系数最终稳定值， $\Phi$  为离子通量， $\sigma$  为离子束轰击下样品表面状态变化截面，表示一定的束流照射下，平均 1 个入射离子导致样品表面状态变化的概率，其大小约为  $10^{-16} \text{ cm}^2$  量级<sup>[19]</sup>。

$20 \text{ nA}/\text{cm}^2$  质子束轰击测量时，由于样品从低能到高能测试，在前几个能量点 ( $20, 40 \text{ keV}$ ) 束流初次轰击，由于样品表面的吸附分子密度较大，束流对样品表面的洁净速率较快而使发射系数和比例因子较快下降。随后随着吸附分子密度的减小，束流的洁净能力逐渐达到极限，使得表面溢出率保持在一个偏大而稳定的值。

$7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的质子束轰击测量时，束流密度为  $4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ ，取  $\sigma = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ，将其代入式(5)，计算得在前 100 s 内发射系数迅速下降了 55%。这与图 4 所示实验现象类似。 $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的质子束比  $20 \text{ nA}/\text{cm}^2$  的束流密度更高，对样品表面吸附分子的清除更彻底，使得在前 100 s 内发射系数和比例因子迅速下降，随后逐渐趋于稳定，最终的稳定值与理论值吻合。

## 4 结 论

1)  $20 \text{ nA/cm}^2$  较小束流下, 正比例因子  $A$  由于样品表面吸附分子的影响而偏大约 50%, 随着  $7 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  较大束流对样品表面的清洁, 比例因子及二次电子发射系数不断下降, 最终稳定值与理论值吻合。

2) 中低能质子入射下, 氧化钛和氧化锆样品发射系数与各自对应的电子能损近似呈正比, 与纯金属靶发射系数与电子能损的正比例关系一致。

致 谢: 感谢赵永涛研究员研究小组和 ECR 离子源实验平台全体工作人员在二次电子测试中的大力协助, 感谢复旦大学施立群老师在离子束分析上提供的帮助。

#### 参考文献 References

- [1] Cui Changjun(崔昌军), Peng Qiao(彭 乔). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(12): 1011
- [2] Wang Xinhua(王新华), Chen Rugan(陈如柑), Li Shouquan(李寿权) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2216
- [3] Hao Bin(郝 斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1996, 25(8): 7
- [4] Chen Qingwang(陈庆望), Wang Yunyan(王云艳), Wang Genqiang(王根强). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 1999, 33(4): 350
- [5] Wang Boyu(王博宇), Xiang Wei(向 伟), Dai Jingyi(戴晶怡) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1105
- [6] Jin Dazhi(金大志), Shi Lei(石 磊), Dai Jingyi(戴晶怡) et al. *Journal of Electronic Science and Technology of China*(电子科技大学学报)[J], 2009, 38(1): 175
- [7] Wolff P A. *Phys Rev*[J], 1954, 95(1): 56
- [8] Sternglass E J. *Phys Rev*[J], 1957, 1(108): 1
- [9] Schou J. *Phys Rev B*[J], 1980, 22(5): 2141
- [10] Rothard Hermann, Kurt Kroneberger, Alexander Clouvas et al. *Phys Rev A* [J], 1990, 41(5): 2521
- [11] Li Dehui(李德慧), Zhao Yongtao(赵永涛), Wang Yuyu(王瑜宇) et al. *Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报) [J], 2008, 25(4): 777
- [12] Koyama A, Benka O, Sasa Y et al. *Phys Rev B*[J], 1986, 34(11): 8150
- [13] Coltman, Ebbinghausen, Altar. *J Appl Phys*[J], 1947, 18(6): 530
- [14] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2010, 268: 1818
- [15] Bethe H A. *Ann Physik* [J], 1930, 5: 325
- [16] Long Xinggui(龙兴贵), Zhai Guoliang(翟国良), Zhao Pengji(赵鹏骥) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 1997, 31(3): 211
- [17] Large L N, Whitlock W S. *Proc Phys Soc*[J], 1962, 79: 148
- [18] Wurtz J L, Tapp C M. *J Appl Phys*[J], 1972, 43(8): 3318
- [19] Rothard H, Jung M, Gervais B et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 1996, 107: 108

## Secondary Electron Emission Coefficient from Metal Deuteride Bombarded by Medium-Low-Energy Proton

Chen Jialin<sup>1,2</sup>, Li Ming<sup>2</sup>, Wang Shiyao<sup>1</sup>, Shao Jianxiong<sup>1</sup>, Tan Xiaohua<sup>2</sup>, Jin Dazhi<sup>2</sup>, Xiang Wei<sup>2</sup>, Cui Ying<sup>1</sup>, Chen Ximeng<sup>1</sup>

(1. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The secondary electron emission coefficient  $\gamma$  has been measured for  $\text{ZrD}_{1.74}$  and  $\text{TiD}_{1.70}$  material bombarded with proton of energies between 20 and 220 keV. It is found that in the energy range the coefficient is proportional to the electron stopping power for each sample when the beam density is  $20 \text{ nA/cm}^2$ , except that the proportion factor  $A$  is about 50% larger than the Sternglass theory for the clean deuteride in this situation. Layer of impurity molecule adsorbed on the surface of the sample influences the coefficient  $\gamma$ . It is when the energy of incident proton is 100 keV and beam density is  $7 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  that the coefficient  $\gamma$  and the factor  $A$  fall steeply in the first 100 seconds when the beam bombarded sample and then become steady gradually, and eventually they are in good agreement with the Sternglass theory.

Key words: medium-low energy proton; metal deuteride; secondary-electron emission coefficient

Corresponding author: Shao Jianxiong, Ph. D., Associate Professor, School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China, E-mail: shaojx@lzu.edu.cn