

## 外逸电子效应及其应用

郜 齐 寰    朱 希 恺

(中国科学院上海原子核研究所)

外逸电子发射 (exoelectron emission) 是一种新的电子发射形式, 简记为 EEE. 它的发射机制不同于热电子发射、光电子发射、场致发射和二次电子发射等. 外逸电子是指固体表面由于受到某些外界作用 (如电离辐射、机械作用) 或本身的物理化学变化 (如凝固、吸附) 而发射出的低能电子. 早在本世纪二十年代人们就已经知道, 当无机物受到化学作用时表面会发出低能电子. 后来又发现, 盖革计数管在刚制成或电极重新加工后, 本底有异常现象. 甚至铜、铝等金属的新鲜加工表面都会出现电子脉冲. 但直到 1949 年, 这类现象才由西德克拉默尔 (Kramer) 加以系统研究. 故此种电子发射效应又称克拉默尔效应. 此后又有不少人进行过这方面的探讨, 但由于此现象机制较复杂, 影响因素又多, 因此进展不快. 近年来, 随着实验技术的改进, 以及表面物理研究的发展, 特别是该效应在实际应用方面取得初步的效果, 因此它又成为人们注意的一项课题. 目前一些国家已开展了这方面的研究工作, 如美、苏、日、西德等. 有关的国际交流会议先后召开过五次之多.

### 一、现象的介绍

当固体表面受外界作用或本身发生物理化学变化时, 会发射出外逸电子. 这个过程称为“激励”过程 (excitation). 激励过程有好几种形式. 例如, 某些无机离子晶体 (金属氧化物、卤化物等) 及半导体受到 X 光,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  等射线和紫外线照射; 某些金属 (如铜、铝等) 在含氧气氛内受到机械作用 (切削、研磨、粉碎、塑性变形); 某些金属或合金发生凝固、吸附氧气、氧化或催化反应等物理化学变化. 实验表明, 对于上述情况, 当激励的因素消失以后, 固体表面外逸电子的发射仍可持续一段时间, 其发射强度随时间而衰减, 可近似表示如下:

$$I \approx I_0 e^{-t/\tau} \quad (n \approx 1),$$

式中  $I_0$  为初始发射强度. 此过程可经历几分钟到几天的时间.

物理

当上述衰减过程结束后, 如果对该样品加热或光照, 则发现又有低能电子发射出来. 应该注意, 这时加热的温度远低于热电子发射的温度, 而光辐照用的入射光波长也大于常规光电效应所对应的波长. 因此, 它不是一般的热电子发射或光电子发射. 我们称这种电子发射过程为外逸电子的“激发”过程 (stimulation). 由于对样品加热而引起外逸电子激发的过程, 称为热激发外逸电子发射 (简记为 TSEE), 而由于对样品光辐照而引起外逸电子激发的过程, 称为光激发外逸电子发射 (简记为 OSEE). 有的作者对激励过程和激发过程不作细致的区分, 而将两过程统称为外逸电子发射过程.

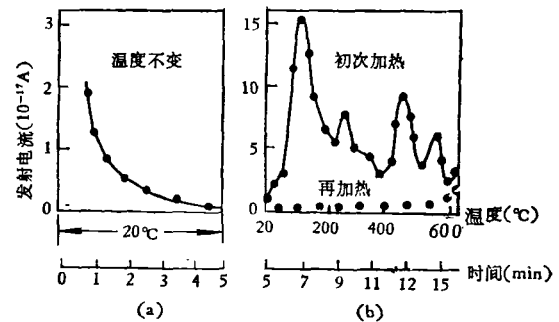


图 1 钨丝被电子轰击后的 TSEE 曲线

研究固体的 TSEE 曲线, 可以看出外逸电子的发射率与固体表面温度有密切关系. 发射率-温度曲线上存在峰值. 各种材料的峰值所对应的特征温度 ( $T_{max}$ ) 不同. 图 1 为钨丝经电子轰击后, 按一定升温速率加热所得的电子发射率与温度的关系曲线. 第一次加热时出现几个特征峰值, 待再次加热时各峰均消失. 固体的 TSEE 曲线反映了固体的固有特性和外界因素的作用, 并随测试条件 (如升温方式) 而变化.

研究固体的 OSEE 曲线, 可以看出外逸电子的发射率与入射光波长 (光子能量) 有关. 对有些固体, OSEE 曲线存在峰值, 而对另一些固体, OSEE 曲线不存在明显的峰值. 前者称为选择性 OSEE, 后者称为非选择性 OSEE. 图 2 表示铝经过研磨后的 OSEE 曲线.

由图可见,在入射光波长为4700 Å处有特征峰出现,而普通的光电效应只有在入射光波长小于3200 Å时才会发生。

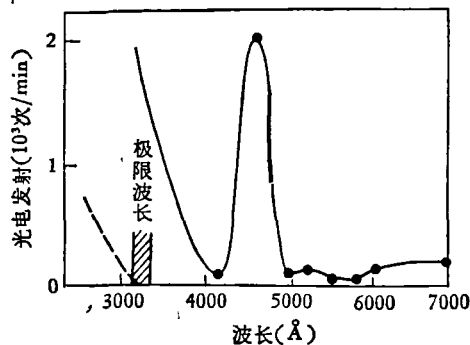


图2 铝经过研磨后的 OSEE 曲线

实验表明,一般外逸电子的平均能量约为0.1—0.7eV,最大能量可达2—8eV,个别情况下也有几十个eV能量的外逸电子出现。

## 二、机 制

最初曾认为固体表面的外逸电子发射层厚度约为 $10^{-3}$ — $10^{-6}$ cm,现已弄清楚,其发射层厚度约为10—100 Å。但是到目前为止,还没有一个统一而完备的理论可以解释各种外逸电子的发射机制。已经提出的理论,只能用于解释部分现象。现分别简介如下:

对于离子晶体,一般都采用能带理论。固体物理中用能带表示晶体内电子所具有的能量。各种晶体的能带数和宽度均不同,相邻能带间能量范围称为禁带。当晶体存在缺陷时,就会出现局部化能级,如NaCl晶体,由于某种原因而缺少了一个 $\text{Cl}^-$ ,则该处就相当于出现一个等效的正电荷。处于导带内的自由电子在晶体内漂移时,很容易被吸引而束缚在该处,替代失去的 $\text{Cl}^-$ ,

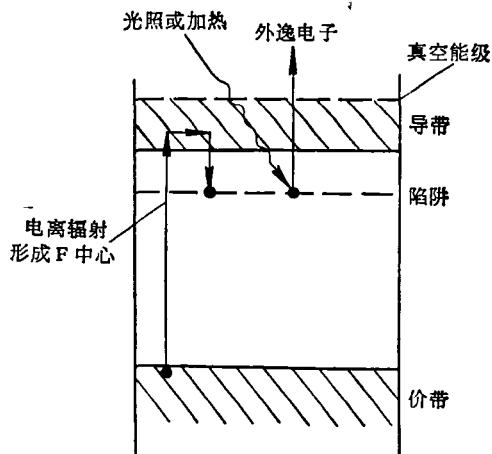


图3 离子晶体被辐照后的 TSEE 过程

从而形成所谓F中心。这就好像自由电子落入陷阱一样。这样的局部化能级又称为电子陷阱。当晶体表面受激励时(如电离辐射),一部分在价带的电子获得能量跃迁到导带。其中能量较大的电子则克服逸出功脱离了晶体表面,而其余的电子则有可能被电子陷阱俘获。如果该电子陷阱的能级又很浅,在室温或在普通光照条件下即可使电子外逸,上述过程就是外逸电子的激励过程。若陷阱能级较深,则被俘获的电子就暂时留在陷阱内,当以后受到加热作用或波长较短的光照射时,这些电子有可能获得较高的能量而逸出晶体表面,这就是外逸电子的激发过程(如图3所示)。

为了较详细说明 TSEE 中陷阱内电子获得能量而外逸的过程,有人采用麦克斯韦“尾部”理论。该理论认为,在一定的近似条件下(激活能 $E \gg kT$ ),电子能量分布可简化为和麦克斯韦分布相一致的形式。因此,只有和麦克斯韦分布的高能“尾部”相对应的电子,才有足够的能量克服陷阱深度和逸出功,成为外逸电子。为简化起见,忽略逸出功,则电子由陷阱内逸出的几率为

$$K = K_0 e^{-E/kT},$$

式中 $K_0$ 为频率因子,一般约为 $10^{13}$ — $10^{14} \text{sec}^{-1}$ ;  $k$ 为玻耳兹曼常数; $T$ 为样品加热的绝对温度。

设电子所占陷阱数为 $C$ ,在以恒定升温速率 $q = \frac{dT}{dt}$ 升温时,存在下列关系式:

$$-\frac{dC}{dT} = \frac{K_0 C}{q} e^{-E/kT},$$

式中 $-\frac{dC}{dT}$ 可近似看作温度变化时外逸电子的发射率。从上式可求出外逸电子发射率与温度的关系。所得结果和实验基本相符。但如考虑逸出功的影响,则计算就十分复杂。对于比较复杂的晶体,如 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{WO}_4^{2-}$ 等组成的晶体,因有关能带、陷阱的资料不足,计算更为困难。此外还要指出,上述理论尚难应用于禁带宽度较小的晶体(如ZnO)。

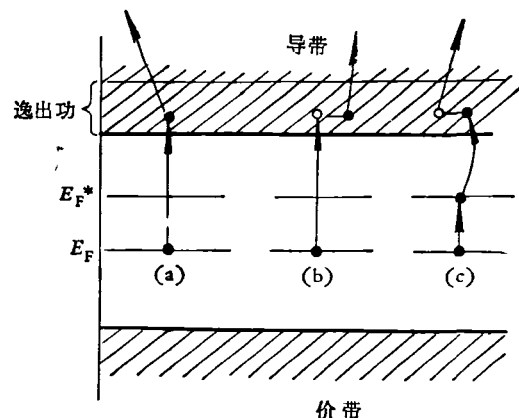


图4 晶体内不同方式的 OSEE

在研究低于室温情况下的 TSEE 机制时,有人认为是晶体受热激发时,还存在俄歇复合过程。这时,陷阱中电子和价带中空穴复合,而将复合能量给与附近色中心的另一个电子,后者即有可能成为外逸电子而脱离晶体表面。

对 OSEE 机制的研究表明,许多晶体的 OSEE 过程是通过 F 中心实现的。当晶体受光辐照时, F 中心获得能量而引起三种不同形式的激发:

1. F 中心的直接光电离。它产生的电子有足够的能量逸出晶体表面,如图 4(a) 所示。

2. F 中心的光热电离。F 中心的电子由于受光照作用而到达导带,再依靠热作用,按麦克斯韦“尾部”理论形成外逸电子,如图 4(b) 所示。

3. F 中心光热二级电离。F 中心的电子由于受光照作用,仅能到达 F 中心的激发态能级  $E_F^*$ ,然后再由于受热而到达导带并逸出表面,如图 4(c) 所示。

在以上三种方式中,第三种形式涉及 F 中心能级向其激发态能级的跃迁。因此,对于这种形式,当入射光子的能量为某特定值时,外逸电子的发射会出现峰值。这种形式是属于有选择性的,而第一、二两种形式则是属于非选择性的。整个 OSEE 过程是上述三种形式的总和,对于某一种材料的 OSEE 来说,如果是前二种形式起主要作用,则表现为非选择性的 OSEE,曲线不出现明显的峰值。如果是第三种形式起主要作用,则表现为选择性的 OSEE,曲线出现峰值。而究竟是那一种形式起主要作用,这取决于材料的着色表面层的厚度和密度。

关于金属表面的外逸电子发射机制,情况更为复杂。虽然早已发现金属在相变或受机械加工时会发射外逸电子,而且实验也表明,金属的外逸电子发射和其表面的氧化及氧气吸附有密切关系,但对其机制的解释至今仍感困难。最初克拉默尔认为,引起发射的能量来源于外界作用或本身物理化学变化时产生的热量,所以他把外逸电子定名为 exoelectron,但金属逸出功一般在 2—6eV,即使将金属氧化能和化学键能加在一起,仍不足此数值。所以他又提出存在下列可能:金属原子在氧化时采取一种较高能态的束缚晶格位置,并取得较大的能量。同时又认为所形成的金属氧化层逸出功较小,因此电子易于逸出。再一种可能是固体表面吸附周围气体分子,也可提供能量。有人认为是氧吸附时,由于氧原子位置变动,形成方向不同的偶极矩,从而使逸出功降低,如图 5 所示。

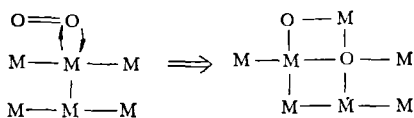


图 5 由于氧原子的位置变动而形成偶极矩的情况

用电子轰击  $\text{SiO}_2$  后,可发出能量高达 90eV 的外逸电子,对此可解释为:绝缘氧化物形成正向偶极层,使表面层里的电子在电场作用下得到加速,因此外逸电子能量特别高。

有人企图用统一的物理化学观点解释外逸电子发射的能量来源。认为固体受激后,表面层受破坏,形成活化质点。这些质点与吸附层复合时可放出能量,引起外逸电子发射。例如,曾由实验表明,当固体表面的氧原子和氢原子复合时,引起负电荷发射,有 TSEE 现象。

总之,有关外逸电子的机制众说纷纭,尚待今后作进一步探讨。

### 三、实验方法

#### 1. 外逸电子探测

外逸电子探测的最简单方法是采用无窗流气式盖革计数管,被测样品放置在其中,管内充以氩或氩(90—99%)和乙烯或丁烷(10~1%)。工作温度可达 400℃ 以上。用直线或环状集电极,有时管壁用水冷却。为了帮助外逸电子进入管子的灵敏区,可在样品前面的栅极上加偏压以加速电子,但这样会使峰值位置有小的偏移。也可在被测样品下面的金属帽(与样品绝缘)上加负压,以提高灵敏度并降低每次读数的偏差。

也有采用正比计数管以减小死时间的。当测量较强的外逸电子发射时,可用静电计或电离室等。

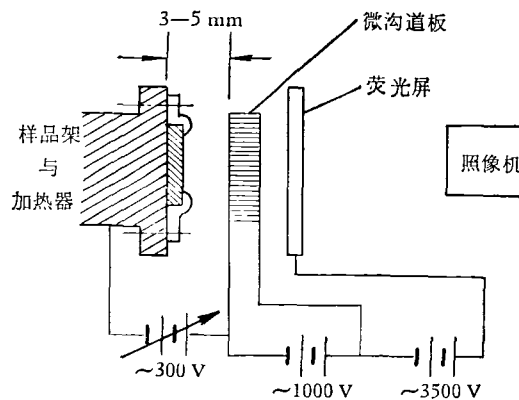


图 6 微沟道板测量装置

往往有些现象要在真空环境中进行研究,这时可采用电子倍增器,其原理与光电倍增管相似。为了缩小探测器的几何尺寸,可采用沟道电子倍增器。它是用一片半导体代替多个电极,用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作发射层,增益可达  $10^6$ 。

如果将多个沟道电子倍增器组成微沟道板(如图 6 所示),即可区分整个发射面上各点的外逸电子发射强度。若再经外电场加速,还可在荧光屏上显示出图

象来。

## 2. TSEE 和 OSEE 装置

在 TSEE 装置内，除了要能精确测定电子发射强度外，还需解决温度控制和测量问题。精确控制线性升温极为重要。图 7 为一典型的 TSEE 装置的方框图。该装置的线性升温率可达  $0.5-10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 。由于样品发射面恰好处在冷的计数气流和热的加热器的交界处，故发射面的温度往往低于热电偶的指示值。如欲精确测量，可采用较复杂的“差动炉”技术。具体的

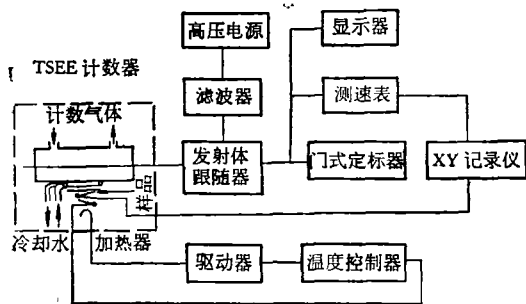


图 7 典型的 TSEE 装置方框图

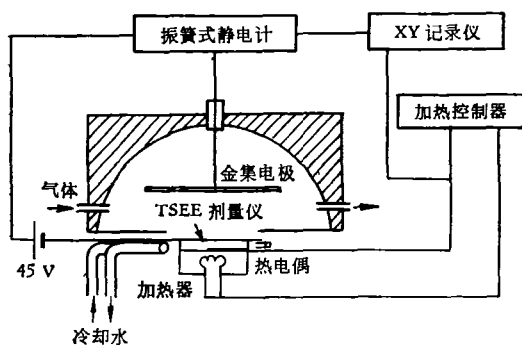


图 8 静电计式测试装置图

TSEE 装置的设计，应根据工作温度和精确度等具体要求而定。图 8 所示为静电计式测试装置，其测量范围可达  $10^{-14}\text{A}$ 。

从原理上来说，加热和光照射都可引起外逸电子激发。但实际应用时是各有利弊的。加热方法易于控制温度，读数检测装置也较简单。但是，在研究对加热很敏感的晶体时，或打算对样品进行逐点扫描测量以期获得高分辨率的空间分布时，则采用 OSEE 装置为好。OSEE 装置需要特殊光路设计，使光线聚束，并在样品上扫描，相应的控制系统和数据处理系统也要仔细考虑。和 TSEE 装置一样，OSEE 装置也要根据具体要求进行设计。图 9 为一台实际的 OSEE 装置。所用的被测样品是含特定材料的纸张，它经电离辐射后，放入该装置；聚束好的光线在纸上逐点扫描，测出各点发出的外逸电子数目，它对应于各点原来接受的辐射剂量的大小。这样，就将辐射剂量的分布情况转换成电讯号，并显示

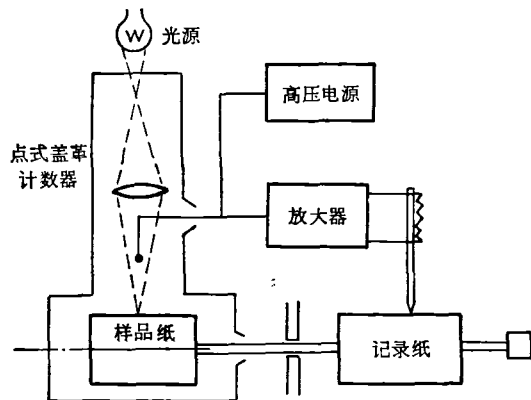


图 9 OSEE 装置

出来或记录下来。

## 3. 电子能谱的测量装置

由于外逸电子能量很低，没有相对论性散焦现象。目前采用的静电场聚焦的电子能谱仪，结构合理，使用方便。常用的有同心球面聚焦型、同轴圆柱聚焦型和同轴圆柱镜面聚焦型几种。

## 四、应用

目前对外逸电子的研究尚处于初期阶段，但在某些应用领域内已显示出它具有相当广阔的前景，特别是在辐射剂量测量、材料检验、表面物理等方面。现分述如下：

### 1. 剂量学方面的应用

最早提出外逸电子在剂量测量方面应用的也是克拉默尔。材料受射线照射，在接受一定剂量时会引起外逸电子激发。如果材料的陷阱密度足够大，则陷阱俘获的电子数和它接受的剂量成正比。在测量时，加热被辐照过的材料或用光照射该材料使它激发，测量外逸电子总数，即可推算出样品以前所受的剂量。

根据 TSEE 原理制成的辐射剂量计，常用的发射材料有粉末状的  $\text{BeO}$ 、 $\text{LiF}$  和  $\text{CaSO}_4$ ，以及陶瓷状的

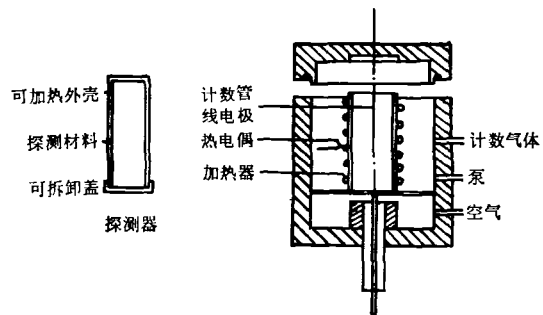


图 10 典型的 TSEE 剂量计

BeO 和 BaTiO<sub>3</sub>，尤以 BeO 应用最广。为了改变材料表面结构并降低毒性，提高灵敏度，改善线性以及扩大量程，往往在材料内掺以纯石墨粉，加以烧结，并在表面扩散一薄层 Au 或 Pt 或 Pd。

TSEE 剂量计的优点是：可采用的材料多而且便宜，受辐射前对光不敏感，检验方便，测量范围宽并可以重复使用。缺点是表面状态对灵敏度影响大，每次取出读数后，原来的辐射效应即行消失。

目前，此种剂量计还不如热释光 (TL) 剂量计成熟。但据报道，它的灵敏度可比 TL 剂量计高出两个数量级。测量放射性射线吸收剂量的下限可达  $10^{-6}$  rad，可以制成供反应堆操作人员和铀矿工人用的个人剂量计。它能测出浓度为  $0.1 \mu\text{Ci/l}$  的氡气。而且对低能  $\beta$  射线 (如 <sup>14</sup>C 和 <sup>3</sup>H) 的测量也是一种有效的工具。若在样品 (如 BeO) 外包一层聚乙烯等材料，就可以测量快中子剂量和强  $\gamma$  场中的中子剂量。

典型的 TSEE 剂量计由外逸电子发射材料和探测读数装置组成。图 10 为典型的 TSEE 剂量计。铝壳内壁涂发射材料。读数时卸掉端盖，置于读数装置内。另外也可将此种剂量计制成密封管型，便于携带并可大量生产。

在广泛应用 TSEE 剂量计之前，还需要作较多的研究工作。特别是材料的制备、预处理。环境对其剂量学性质的影响等问题都还要进一步系统研究。

至于对 OSEE 剂量计的研究，目前进行得不多。由于它可对材料逐点扫描，适用于测辐射场的剂量分布，也已开始被人们注意。

## 2. 材料检验方面的应用

金属塑性变形会引起外逸电子发射。根据 OSEE 原理来研究金属疲劳损伤，可以找到早期疲劳损伤的预测办法。

目前，这方面工作尚属实验阶段。典型的办法是将被测金属样品置于真空容器内，使其承受各种机械

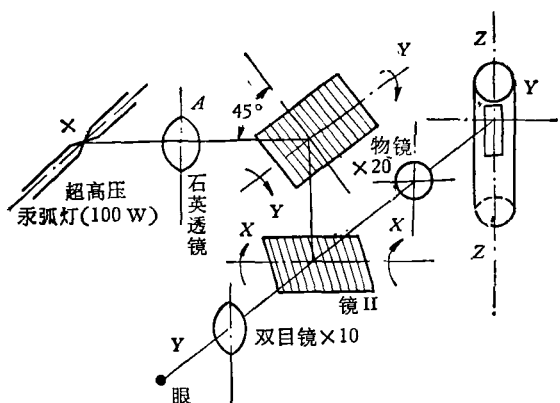


图 11 利用 OSEE 原理的材料试验装置图

负荷 (如拉伸, 弯曲等)。一般在实验初期即可探测到 OSEE 现象, 而最后破坏总是发生在电子发射最强的区域, 甚至于在疲劳寿命的 0.1—1% 范围内, 就能发现可能损伤的危险部位。

图 11 为一种材料试验装置。经过聚焦的光束 (直径  $0.5 \mu\text{m}$ ) 照射在被测金属表面。石英透镜和物镜间有两个平面镜。被测金属所在的容器通以纯甲烷作计数气体。镜 II 为半透明的, 故可借助望远镜和机械装置将光点照于所需部位。整个装置再放在材料试验机上。两平面镜按要求的角度旋转, 两转轴互相垂直。这样, 弧像就能在材料表面逐行扫描。调节二轴的转速比, 可以得到不同的图像。配以适当的电子学线路和显示设备, 就可以把材料表面各点的外逸电子发射情况在示波器屏上显示出来。并且可以通过适当调节而获得由多次连续扫描所得轮廓线组成的三维图像。这就更有助于进行定量分析。

此外, 有人根据上述原理制成一套轴承滚珠检查装置, 用来研究轴承损伤的原因。从实验结果可以证实, 轴承滚珠运行时最初出现的裂痕是以一定角度向表面以下发展的。其发展方向是由前向后, 即逆着滚珠滚动的方向。这一点在以前是一直无法证实的。据报道, 国外已研制成在空气内检查材料疲劳损伤的办法。总之, 这种检查方法, 由于可以获得定量数据, 而且属于非破坏性检测, 可以连续操作, 故颇有发展前途。

## 3. 表面物理方面的应用

外逸电子效应本身就是表面物理的一项内容。它可以用实验方法定出各种电子陷阱的能级, 提供在研究发光现象时不能发现的能级参数。此外, 还可用外逸电子发射来进行表面检验。例如, 曾对单晶电介质作过显像检验。用 X 射线激励高纯度 LiF 晶体, 然后用前述的微沟道板探测外逸电子发射情况。微沟道板的分辨率达  $2 \times 10^{-3} \text{in}$ , 增益为  $10^3$ — $10^7$ 。外逸电子经加速后在荧光屏上显示成像, 得到晶体表面各点的发射强度。除可发现该样品的宏观损伤外, 还可发现其微观损伤和别的特征差异 (如陷阱密度分布)。这样, 就为固体表面性质的研究提供一种新的实验手段——外逸电子显像法。

## 4. 催化剂研究方面的应用

催化过程往往伴随着外逸电子发射。可以根据这方面所得到的数据估价催化剂的活性, 研究催化机制, 并寻求能用于工业生产流程的检验和控制多相催化反应的方法。例如, 在实验时发现, 对于用银催化的乙烯氧化反应, 活性大的银催化剂, 其外逸电子发射强度也大, 而这种催化活性的差异并不能根据结晶构造或组成分析区分出来。所以, 这种性质有可能成为研究催化剂活性及其机制的一种手段。

综上所述, 尽管目前对外逸电子效应的机制还不了解, 但从应用方面所得的初步结果来看, 其应用前景颇令人鼓舞。相信随着今后实验技术的改进和对其机制的进一步研究, 一定会在实际应用方面取得新的突破和成就。

### 参 考 文 献

[1] J. Kramer, *Der Metallische Zustand*, Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen, (1950).  
 [2] W. J. Baxter, *Metall Trans.*, **A8-6** (1977), 899.

[3] И. В. Крылов, *Успехи Хими*, **45-12** (1976), 2138.  
 [4] W. Lusch, *Kernergie*, **17-5** (1973), 129.  
 [5] A. Moreno, *Nucl. Instr. Meth.*, **111** (1973), 21.  
 [6] J. A. Ramsey, *Sil. Ind.*, **40-1** (1975), 17.  
 [7] E. Rabinowicz, *Sci. Amer.*, **236-1** (1977), 74.  
 [8] W. J. Baxter, *J. Appl. Phys.*, **49-7** (1978), 4233.  
 [9] 工富田彰宏, *放射線*, **4-2**(1977), 85.  
 [10] 本間恒夫、品田豊、斎藤安俊, *日本金属学会誌*, **41-5** (1977), 523.  
 [11] 川西政治, *应用物理*, **48-2**(1979), 94.

## 合金非晶态结构的形成条件

刘 伯 昌

(上海工业大学)

非晶态合金又名“金属玻璃”, 其结构类似于一般的玻璃, 其原子的三维空间呈拓扑无序状的排列, 它没有晶界, 堆垛层错等缺陷存在, 是一种非常均匀的组织。非晶态合金所表现出的优异性能(机械、物理和化学性能), 已引人注目, 它是近代极有发展前途的新型合金材料。

目前在制备非晶态合金的方法中, 有溅射法、液态轧制法等多种, 方法繁多, 但按其基本原理归纳起来主要是液态淬火法, 即将熔融的合金将其快速喷射到冷衬底上急冷, 因此对液态淬火法形成非晶态的机理, 是当代金属物理学上广泛研究的一项重要课题。有人<sup>[1]</sup>曾提出非晶态合金的形成和稳定性问题是决定于过渡族金属原子在无序密堆中所形成的晶格空穴, 被一些原子直径比较小的类金属所填充的程度, 因此受原子大小的“尺寸效应”和存在于正确位置上“干扰效应”所影响。确实已有许多合金, 例如 $Fe_{80}P_{13}C_7$ , 等满足这种形成非晶态合金的条件。但有些合金虽然没有类金属存在, 同样采用液态淬火的方法也得到了非常稳定的玻璃结构, 例如 Cu-Zr, Ni-Nb 合金等。因此, 有人<sup>[2]</sup>认为其部分原因是由于合金的局部克分子体积与玻璃形成区的成份无关, 故提出化学键起主要作用的理论。近来根据晶体金属和液态金属界面之间存在一定的表面张力以抵抗均匀形核的原理<sup>[3]</sup>, 采用结晶动力学的处理方法<sup>[4,5]</sup>, 来研究非晶态合金的形成和稳定性问题, 其理论分析的结果与实际情况比较接近。这在非晶态合金的理论研究上是一个新的发展。

### 一、结构分析

根据 X 光衍射分析可看出非晶态合金和液态金属

的衍射图样是极为相似的(图 1 和图 2), 其结构之间也是很相近的, 可近似地认为非晶态合金是一种过冷液态金属, 即采用急冷的办法保存了液态金属的平均几何排列, 其特征是长程无序但却保存有短程有序排列。

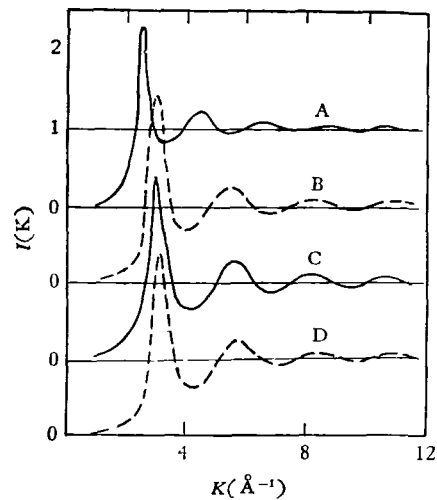


图 1 液态钛、铬、铁和镍在熔点附近的 X 光衍射图样  
 A 为 Ti 在 1700°C; B 为 Cr 在 1900°C;  
 C 为 Fe 在 1500°C; D 为 Ni 在 1500°C

因此, 有人<sup>[6]</sup>将 Bernal<sup>[7,8]</sup>所提出的单原子系液态的原子排列模型, 即致密的硬球无序堆积模型 (DRP) 用到非晶态合金上<sup>[9]</sup>。

Bernal 所提出的单原子系结构模型, 可以归纳为五种类型: (1) 四面体; (2) 正八面体; (3) 在三角棱柱面上覆盖有三个半八面体; (4) 阿基米德反三角棱柱; (5) 十二面体结构(见图 3)。而在液态金属中应以四面体结构为主, 而非晶态合金的原子三维空间排列都