

05;11;12

Влияние формирования нанокристаллической структуры на работу выхода электрона и ионно-электронную эмиссию никеля

© Р.Х. Хисамов, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин, Л.Р. Зубаиров, К.С. Назаров

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001 Уфа, Россия
e-mail: lundr@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 11 января 2011 г. В окончательной редакции 12 апреля 2011 г.)

Исследовано влияние деформационного наноструктурирования на работу выхода электрона никеля. Измерена вольт-амперная характеристика газового разряда при использовании нанокристаллического никеля в качестве холодного катода. Обнаружено существенное снижение величины работы выхода электрона и повышение тока ионно-электронной эмиссии в газовом разряде при уменьшении среднего размера зерен никеля до 100 nm. Сделан анализ обнаруженных изменений работы выхода электрона и ионно-электронной эмиссии.

Введение

Ионные источники с холодным катодом, работающие по принципу ионно-электронной эмиссии, широко используются в таких устройствах как ускорители частиц, плазмотроны, масс-спектрометры и др. [1]. Эффективность ионного источника определяется эмиссионной способностью катода, которая в основном зависит от величины работы выхода электрона. Естественно предположить, что для повышения тока ионов в ионном источнике требуется понизить работу выхода холодного катода. Традиционно понижение работы выхода достигается варьированием химического состава катода, созданием эффективных покрытий и приданием специальной формы для улучшения эмиссионных характеристик [2,3].

Ранее было показано, что формирование нанокристаллической структуры со средним размером зерен около 100 nm приводит к снижению величины работы выхода в вольфраме на 0.8 eV [4]. Это позволяет ожидать, что эмиссионные свойства материалов могут изменяться в результате формирования нанокристаллической структуры в них, в частности, ионно-электронная эмиссия может повышаться. Повышение эмиссионных свойств методом формирования нанокристаллической структуры позволило бы использовать традиционные материалы в качестве катода без изменения их химического состава.

В настоящей работе приводятся результаты исследования работы выхода электрона и вольт-амперные характеристики газового разряда никеля с различным средним размером зерен в нем.

Методика эксперимента

Материалом исследования выбрали никель (чистой 99.98%), применяемый в качестве материала холодных катодов в эмиссионной электронике [1]. Нанокристаллические образцы никеля со средним размером

зерен 100 nm получили методом деформационного наноструктурирования кручением под квазигидростатическим давлением 4 GPa до истинной логарифмической степени $e = 7$ [5]. Образцы никеля со средним размером зерен 200 nm и 10 μm получили отжигом нанокристаллических образцов при температурах 423 и 773 K соответственно. Структурные исследования полученных образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000EX.

Для определения работы выхода электрона образцов использовали метод измерения контактной разности потенциалов электронным пучком (метод Андерсона) на установке, описанной в [6]. В эксперименте измеряли зависимость тока задержки на образце I_r от потенциала задержки U_r . Непосредственно перед измерениями поверхность образцов подвергали ионной очистке *in situ*. Сначала измеряли нанокристаллические образцы, затем для изменения их структуры эти образцы отжигали и вновь измеряли при тех же условиях. Все измерения проводили в вакууме не хуже 10^{-3} Pa. Сравнивая полученные результаты для нанокристаллических и отожженных образцов по относительному смещению кривых $I_r(U_r)$ по оси потенциала, определяли разность работы выхода электрона образцов в различных структурных состояниях $eU_r = \varphi_{\text{НС}} - \varphi_0$ образцов, где $\varphi_{\text{НС}}$ — работа выхода образца с нанокристаллической структурой, φ_0 — работа выхода отожженного образца. Погрешность измерений составила 0.1 eV.

Измерения вольт-амперных характеристик газового разряда проводили в диодной ячейке в условиях тлеющего газового разряда [7]. Диодная ячейка состояла из двух электродов, помещенных в стеклянную колбу, наполненную аргоном при давлении 10 Pa. Снаружи колбы размещали кольцевые магниты для более эффективной ионизации атомов аргона. Исследуемые образцы, имеющие форму дисков диаметром 10 mm и толщиной около 0.3 mm, служили в качестве холодного катода в ячейке. Ячейку целиком установили в вакуумной камере под давлением 10^{-2} Pa.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что в результате деформационного наноструктурирования по методу кручения под высоким давлением, в образцах никеля была сформирована нанокристаллическая структура со средним размером зерен около 100 нм. Диффузионный контраст на границах зерен и изгибные контура экстинкции в теле зерен свидетельствовали о неравновесном состоянии границ зерен [5]. Отжиг нанокристаллического образца при температуре 423 К привел к увеличению среднего размера зерен до 200 нм. При этом на границах наблюдали появление характерного для равновесного состояния полосчатого контраста, а в теле зерен изгибные контура экстинкции стали менее заметными. Это свидетельствует о том, что в процессе возврата снизился уровень упругих искажений в границах и теле зерен, неравновесность границ снизилась. После отжига нанокристаллического образца при температуре 773 К произошел интенсивный рост зерен в результате собирательной рекристаллизации. Средний размер зерен составил около 10 мкм. Структура в этом состоянии имела вид, характерный для хорошо отожженного крупнокристаллического материала с равновесными границами зерен.

Результаты измерений контактной разности потенциалов образцов представлены на графике зависимости тока задержки от задерживающего потенциала (рис. 1). Нулевое значение потенциала выбрано условно. Разницу величины работы выхода электрона для образцов определяли по относительному смещению кривых по оси потенциалов при токе, равном половине от максимального значения. Наименьшее значение работы выхода имеет образец после деформации, имеющий средний размер зерен 100 нм (рис. 1). Работа выхода eU_r для него на 0.3 eV ниже, чем в образце со средним размером зерен 200 нм и на 0.6 eV — по сравнению с крупнокристаллическим

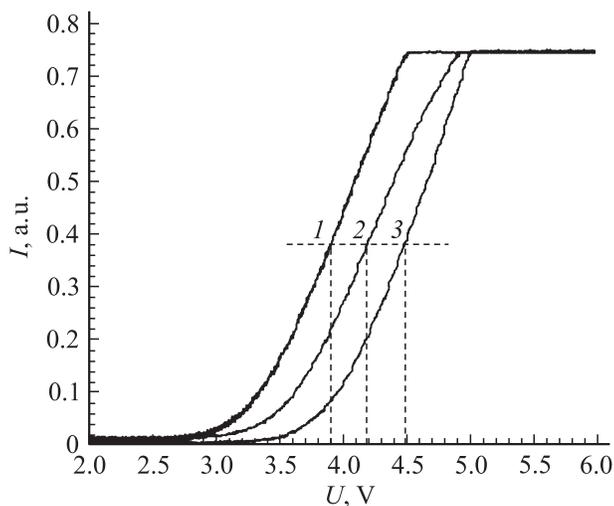


Рис. 1. Зависимость тока задержки от задерживающего потенциала для образцов никеля с различным средним размером зерен: 1 — 100 нм, 2 — 200 нм, 3 — 10 мкм.

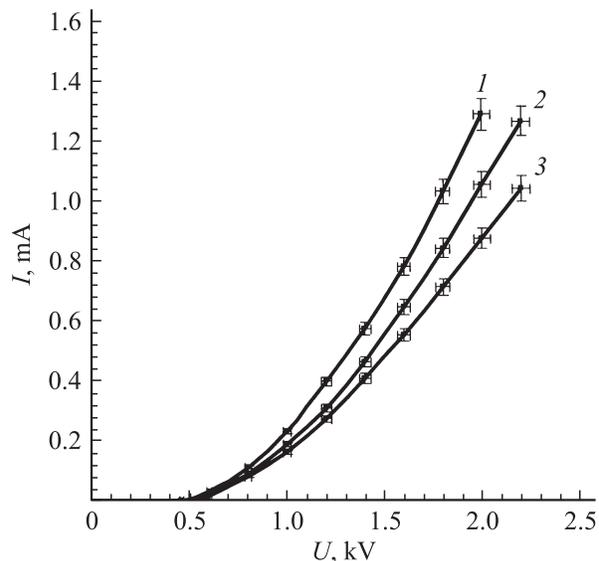


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики газового разряда. В качестве катода использованы образцы никеля с различным средним размером зерен: 1 — 100 нм, 2 — 200 нм, 3 — 10 мкм.

образцом со средним размером зерен 10 мкм. Дальнейшее увеличение размера зерен путем отжига образцов при более высоких температурах не приводит к значительному изменению положения кривой 3, следовательно, правомерно считать эту кривую характерной для крупнокристаллического состояния никеля, работа выхода электрона для которого равна 4.5 eV [8]. Таким образом, формирование нанокристаллической структуры со средним размером зерен около 100 нм приводит к существенному снижению величины работы выхода электрона в никеле на 0.6 eV.

Вольт-амперные характеристики газового разряда для образцов, служивших в качестве холодных катодов, приведены на рис. 2. Характер полученных кривых вольт-амперных характеристик $I(U)$ имеет вид экспоненциальных зависимостей, что является типичным для характеристик двухэлектродных (диодных) приборов с тлеющим газовым разрядом. Для всех исследованных образцов начало тока разряда регистрировалось при напряжении, близком к 0.6 кВ. С увеличением напряжения ток газового разряда возрастал. Это обусловлено увеличением эмиссии электронов, выбитых из катода ионами газа, т.е. повышением ионно-электронной эмиссии. Электроны, эмитирующие из катода, ионизируют атомы газа, увеличивая количество ионов.

Наибольший рост тока с увеличением напряжения имеет образец с размером зерен 100 нм (рис. 2). При напряжении 2 кВ величина тока газового разряда для образца со средним размером зерен 100 нм составляет около 1.3 мА, что на 22% выше значения тока для образца со средним размером зерен 200 нм и на 50% выше значения тока для образца со средним размером зерен 10 мкм. Увеличение размера зерен свыше 10 мкм путем отжига образцов, как и в предыдущем случае, не

приводит к изменению положения кривой 3 на рис. 2. Поэтому принимаем эту кривую соответствующей обычному крупнокристаллическому состоянию никеля. Таким образом, ток ионно-электронной эмиссии из нанокристаллического металла значительно выше тока эмиссии из крупнокристаллического металла.

Полученные результаты показывают корреляцию между повышением тока ионно-электронной эмиссии холодного катода из нанокристаллического металла и понижением величины работы выхода электрона в нем. Согласно (9), процесс ионно-электронной эмиссии происходит в три этапа: 1 — возбуждение электронов в результате внедрения ионов газа в металл; 2 — передвижение этих электронов к поверхности; 3 — преодоление потенциального барьера электронами, существующего на поверхности, и выход в вакуум. Высота потенциального барьера зависит от работы выхода электрона — с уменьшением работы выхода высота барьера для электрона понижается. Таким образом, понижение работы выхода материала катода облегчает эмиссию электронов из него и, как следствие, приводит к повышению тока ионно-электронной эмиссии.

Поскольку нанокристаллические образцы были получены методом деформационного наноструктурирования, проанализируем возможную природу влияния деформации никеля на работу выхода электрона. В работе [10] путем измерения контактной разности потенциалов образцов молибдена и тантала в вакууме было установлено, что пластическая деформация $\varepsilon = 3\text{--}5\%$ ($e = 0.03\text{--}0.05$) приводит к снижению работы выхода металлов на 0.02 eV . По мнению авторов настоящей работы снижение обусловлено изменением микрогеометрии поверхности, увеличением плотности дефектов и изменением объема при пластической деформации металла. По оценкам, сделанным в работах [11,12], при плотности дислокаций 10^{14} m^{-2} величина работы выхода электрона снижается на величину около 0.1 eV . В структуре металлов после деформационного наноструктурирования плотность дислокаций, как показано в работе [13], составляет такой же порядок 10^{14} m^{-2} , т.е. вклад за счет высокой плотности дислокаций не превышает 0.1 eV . Оценка с использованием результатов работ [14,15] показали, что изменение объема нанокристаллического никеля на $6 \cdot 10^{-4}$ приводит к снижению работы выхода на величину около 0.003 eV . Таким образом, возможное снижение работы выхода электрона в результате пластической деформации без учета уменьшения среднего размера зерен и неравновесного состояния границ зерен не превышает величины около 0.1 eV .

Обнаруженное в настоящей работе усиление эмиссионной способности при формировании нанокристаллической структуры в материале естественно связать с обнаруженным ранее [4,16,17] существенным понижением работы выхода электрона в границах зерен в результате деформационного наноструктурирования материала.

В рамках двухфазной модели [5] нанокристаллический металл может быть представлен в виде совокупности

двух фаз — зеренной и зернограничной, при этом первая имеет обычную величину работы выхода для монокристаллического или крупнокристаллического материала, вторая имеет пониженные значения работы выхода [17,18]. Этим, согласно теории пятен [3], можно объяснить пониженное значение интегральной работы выхода электрона нанокристаллического металла, так как в этом случае средняя работа выхода складывается из локальной работы выхода тела и границ зерен.

Заключение

Обнаружено существенное повышение тока ионно-электронной эмиссии в результате формирования нанокристаллической структуры в никеле. Это повышение обусловлено понижением работы выхода металла. Снижение средней величины работы выхода электрона нанокристаллического металла, вероятно, обусловлено пониженным значением работы выхода границ зерен.

Список литературы

- [1] Браун Я. Физика и технология источников ионов // Пер. с англ. М.: Мир, 1998. 496 с.
- [2] Бондаренко Г.Г., Коржавый А.П., Никифоров Д.К., Чистяков Г.А. // Перспективные материалы. 2007. № 2. С. 23–28.
- [3] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 504 с.
- [4] Мулюков Р.Р., Юмагузин Ю.М. // ДАН. 2004. Т. 399. № 6. С. 730–732.
- [5] Nazarov A.A., Mulyukov R.R. Nanostructured Materials. In: Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology / Ed. W. Goddard, D. Brenner, S. Lyshevski, G. Iafrate. CRC Press. 2002.
- [6] А.с. № 89709. 2009.
- [7] Хисамов Р.Х., Сафаров И.М., Юмагузин Ю.М., Зубаиров Л.Р., Назаров К.С., Мулюков Р.Р. // Перспективные материалы. 2009. Спец. вып. 7. С. 347–351.
- [8] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 338 с.
- [9] Sternglass E.J. // Phys. Rev. 1957. Vol. 108. N 1. P. 1–12.
- [10] Андреев Л.А., Палигэ Я. // ДАН. 1963. Т. 152. № 5. С. 1086–1088.
- [11] Минц Р.И., Мелехин В.Н., Партенский М.Б. // ФТТ. 1974. Т. 16. Вып. 12. С. 3584–3586.
- [12] Партенский М.Б. // ФММ. 1971. Т. 32. Вып. 3. С. 510–514.
- [13] Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
- [14] Mulyukov Kh.A., Khazipov S.B., Valiev R.Z. // Phys. Status Solidi (a). 1992. Vol. 133. P. 447.
- [15] Васильев Б.В., Любошиц В.Л. // УФН. 1994. Т. 164. № 4. С. 367–374.
- [16] Зубаиров Л.Р., Литвинов Е.А., Мулюков Р.Р. и др. // ДАН. 2000. Т. 372. № 3. С. 319–321.
- [17] Mulyukov R.R., Litvinov E.A., Zubairov L.R. et al. // Physica B. 2002. Vol. 324. № 1/4. P. 329–335.
- [18] Литвинов Е.А., Мулюков Р.Р., Зубаиров Л.Р. и др. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 96–101.