

11;12

ТЕРМОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТРУБЧАТЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

© В.П.Кобяков,¹ В.А.Корюкин,² В.П.Обрезумов²

¹Институт структурной макрокинетики РАН,

²Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 19 апреля 1995 г.)

С помощью термоэмиссионного микроскопа были изучены эмиссионные характеристики поверхностей (110) и (112) вольфрамовых кристаллов, эпитаксиально выращенных методом химических транспортных реакций на цилиндрической подложке Мо [111]. Кристаллы с самоограняющимися плоскостями роста (110) были получены в условиях дозированного присутствия кислорода в газовой фазе. Величины работ выхода кристаллов огранки (110) при высоких температурах были аномально высокими (до 5.6 эВ) из-за присутствия на их поверхности кислорода, источником которого являются оксиды вольфрама, образованные в объеме в процессе роста. Изучена динамика изменения величин работ выхода при адсорбции на поверхностях граней кислорода и водорода.

Введение

Развитие термоэмиссионного метода прямого преобразования энергии привело к необходимости создания кристаллографически ориентированных электродов, полученных на основе новых технологий выращивания кристаллов и исследования их эмиссионных свойств. Наибольший интерес для термоэмиссионных преобразователей, работающих с цезиевым наполнением, представляют трубчатые эпитаксиальные вольфрамовые кристаллы, самоограняющиеся плоскостями (110) в процессе роста из хлоридной газовой среды на цилиндрической подложке Мо [111], как имеющие наиболее высокие значения вакуумной работы выхода электронов.

В ряде работ сообщалось о выращивании эпитаксиальных кристаллов вольфрама из газовой фазы [1-6]. В условиях, близких к равновесным, и при низких скоростях роста удавалось получить столбчатые кристаллы вольфрама диаметром несколько миллиметров с огранкой плоскостями (110) [2]. В большинстве случаев [1,3,4] крупные трубчатые

(диаметр до 30 мм) кристаллы вольфрама, выращиваемые со скоростями кристаллизации до 300 мкм/ч, имели огранку плоскостями (211). В работах [5,6] было дано объяснение этого факта на основе принципа пространственного согласования и предложен способ выращивания крупных кристаллов вольфрама с огранкой плоскостями (110) при приемлемой скорости кристаллизации (до 150 мкм/ч). Это достигалось не только за счет использования условий кристаллизации, обеспечивающих текстуру роста [211], но и за счет регулирования габитусообразования путем "кислородного" сдвига адсорбционного равновесия на поверхности фронта кристаллизации вольфрама в присутствии в газовой фазе кислородной добавки. При этом удалось повысить содержание кислорода в объеме растущего кристалла вольфрама за счет послойного образования поверхностного субоксида при последовательном наращивании вольфрамовых слоев из газовой фазы.

В связи с этим представляло интерес сопоставление эмиссионных свойств поверхностей кристаллов, выращенных с естественной огранкой плоскостями (211) и (110), так как присутствие кислорода на поверхности кристалла существенным образом сказывается на величине работы выхода. Ранее подобные измерения были выполнены в [7] для кристаллов с огранкой (211) и в [8] для кристаллов с огранкой (110).

Методика измерений

Для исследования эмиссионных характеристик использовался термоэмиссионный микроскоп [9,10]. Кристаллы с огранкой (211) были получены по технологии [1], в основе которой лежит метод химических транспортных реакций в хлоридной среде с использованием псевдозамкнутого объема. Имеющая в данном случае существенное значение особенность этой технологии — максимально возможное исключение попадания кислорода в газовую фазу процесса. Кристаллы с огранкой (110) были получены по той же в целом технологии, но с особенностями, обеспечивающими соответствующее изменение габитусообразующей плоскости, в частности в условиях дозированного присутствия кислорода в газовой фазе процесса.

Образцы размером 6 × 6 мм вырезались из кристаллов с осевой ориентацией [111] на электроэрозионном станке следующим образом. Поскольку кристалл с огранкой (110) имел гладкую, зеркальную поверхность (с отдельными фигурами роста в виде шестигранников), то вырезанные в этом случае образцы имели в качестве исследуемой грани плоскую поверхность естественного роста. Кристалл с огранкой (211) имел закругленную поверхность. Он был подвергнут круговой обточке "на цилиндр" с последующей электрополировкой в щелочном растворе. Затем на его боковой поверхности с помощью рентгеноструктурного анализа определялись выходы полюсов [211] и [110]. Из ориентированного таким образом кристалла вырезались образцы, исследуемая поверхность которых являлась фрагментом цилиндрической поверхности обточенного кристалла в районе выхода соответствующего кристаллографического полюса. В торцах всех образцов были высверлены отверстия, моделирующие "черное тело", в которые затем зачеканивались термопары ВР 5/20. Торцы образцов дополнительно электрополировались.

Результаты измерений

Перед измерениями в термоэмиссионном микроскопе образцы обезгаживались *in situ*. Процедура обезгаживания заключалась в отжиге при подъеме температуры до 2300 К при остаточном давлении не выше 10^{-5} Па. Контроль состояния поверхности с помощью съемки оже-спектров [8] показал, что при таком обезгаживании образцы, выращенные с огранкой (110) и (211), ведут себя по-разному. Поверхность первого образца с повышенным объемным содержанием кислорода полностью освобождалась от углерода за счет эффекта “самоочистки”, тогда как для очистки поверхности образцов второго типа вакуумного отжига оказалось недостаточно. По этой причине, как это обычно принято, образцы дополнительно прогревались несколько раз в “кислородном” вакууме ($P_O = 10^4$ Па) при температуре 1700 К с последующими кратковременными высокотемпературными вспышками. В результате этих прогревов поверхность образцов освобождалась от углерода. Что касается кислородосодержащего образца, выращенного с огранкой (110), то по данным оже-спектроскопии [8] кислород с его поверхности не удаляется даже после длительного прогрева в высоком вакууме при температуре 2300 К.

После такой подготовки поверхности образца устанавливалась температура 1900 К, производился контроль остаточных газов и фиксировалось эмиссионное изображение поверхности на экране микроскопа. Изучение характера изображений показало, что поверхность образцов с полюсами [211] и [110], выращенных в условиях ограничения плоскостями (211), не содержит регулярного эмиссионного контраста. В поле зрения попадают лишь случайно расположенные дефекты, дающие эмиссионный контраст в виде темных или светлых точек. Образец же, выращенный с огранкой (110), содержит регулярный, кристаллографически ориентированный (в данном случае в направлении [211]) эмиссионный контраст.

Результаты последующего измерения термоэмиссионной работы выхода со сканированием поверхности образцов позволило определить соответствующие кривые распределения работы выхода по поверхности. Среднестатистические значения работы выхода φ и среднеквадратичные отклонения σ приведены в таблице. Обращает на себя внимание аномально высокий уровень работы выхода образца, выращенного с огранкой (110). Можно также отметить, что этот образец имеет несколько более широкое распределение работы выхода по поверхности.

Результаты термоэмиссионных измерений

Огранка растущего кристалла	Полюс исследуемой поверхности образца	Температура поверхности образца, К	φ , эВ	σ , эВ
(211)	[211]	2000	4.75	0.030
(211)	[110]	1900	5.02	0.037
(110)	[110]	2100	5.7	0.045

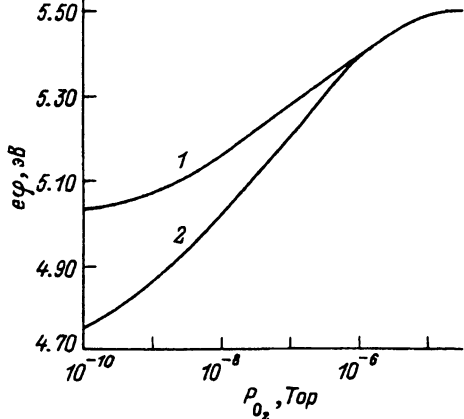
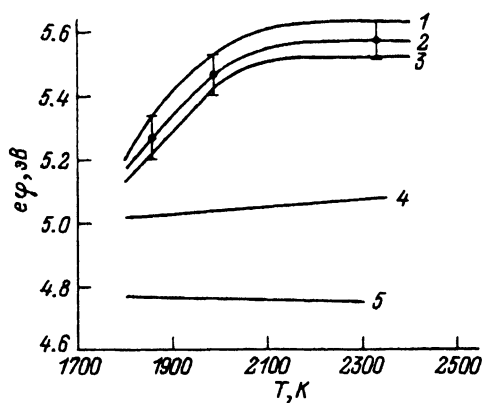


Рис. 1. Температурные зависимости локальной работы выхода поверхности образцов 1, 2, 3, 4 W(110) (1-4), W (211) (5).

1-3 — разные локальные участки кристалла с естественной гранкой (110); 4, 5 — кристалл с естественной гранкой (211); точки с "усами" — среднестатистические величины, полученные из функций распределения по поверхности образца; "усы" соответствуют эмиссионному контрасту всей поверхности образца $R = 0.1$ эВ.

Рис. 2. Концентрационные "кислородные" зависимости локальной работы выхода поверхности образцов W (110) (1) и W (211) (2) кристалла с естественной гранкой (211) при $T = 1900$ К.

Серия термоэмиссионных измерений была выполнена при последовательном повышении температуры поверхности образцов. На рис. 1 представлены температурные зависимости работы выхода поверхности исследуемых образцов вольфрама с естественной гранкой (110) и (211).

Можно видеть, что температурная зависимость работы выхода образца кристалла с естественной гранкой (110) резко отличается от таковой для образцов кристалла с естественной гранкой (211). Резкие перегибы на кривых 1-3 (рис. 1) по данным работ [5,8,11] присущи вольфрамовым кристаллам с повышенным объемным содержанием примеси кислорода. Кислород в ходе термоэмиссионных измерений выходит из объема кристалла на поверхность, вызывая изменение ее эмиссионных свойств. По данным работ [11,12] уровень работы выхода при температурах ниже 1900 К, который существенно и воспроизводимо ниже "нормального" для этой грани уровня 5.3 эВ [13], связан с существованием поверхностного состояния типа субоксида W_3O , которое по данным этих работ остается стабильным вплоть до температуры 1800 К и может понизить работу выхода грани W (110) на $\Delta\varphi = -0.22$ эВ. Высокотемпературная ветвь кривых 1-3, которая характеризуется установлением стационарного состояния при $T > 2000$ К, соответствующего среднему уровню работы выхода 5.6 эВ, связана, по-видимому, с адсорбированным состоянием кислорода на вольфраме. При наличии внутреннего источника кислорода высокотемпературное стационарное состояние поверхности обеспечивается динамикой возобновления поверхностных адсорбционных состояний за счет диффузии кислорода из объема кристалла.

Отмеченные особенности поведения эмиссионных свойств образцов хорошо согласуются с особенностями технологии их изготовления, ко-

торы определяют уровень объемного содержания кислорода в эпитаксиальном кристалле. По данным нейтронно-активационных измерений [8] объемное содержание кислорода в кристалле с ростовой огранкой (110) было $4.7 \cdot 10^{-3}$ мас.%, а в случае огранки (211) — менее 10^{-4} мас.%.

Для проверки этих соображений было выполнено специальное исследование, суть которого было введение в колонну термоэмиссионного микроскопа либо кислорода при исследовании бескислородных образцов, либо водорода при исследовании кислородосодержащего образца. Подача кислорода осуществлялась от внешнего источника с помощью термодиффузионного серебряного натекавателя в пределах парциальных давлений 10^{-8} — 10^{-3} Па. На рис. 2 приведены соответствующие концентрационные зависимости локальной работы выхода поверхности образцов, выращенных с огранкой (211), при температуре измерений 1900 К. Можно видеть, что адсорбция кислорода при этой температуре начинается уже при парциальном давлении кислорода на уровне 10^{-8} Па. К концу исследованного диапазона концентраций кислорода в газовой фазе, по-видимому, имеет место предельное для данной температуры заполнение монослоя на поверхности вольфрама и повышение работы выхода прекращается. Косвенным подтверждением этого является выравнивание величин работы выхода для разных граней вольфрамового кристалла. При этом достигается стационарное состояние его поверхности, характеризующееся величиной работы выхода 5.5 эВ. Сравнение этих результатов с данными работы [10] показало, что если при комнатной температуре для грани W (110) $\Delta\varphi = +1.2$ эВ (метод контактной разности потенциалов), то в нашем случае при температуре 1900 К $\Delta\varphi = +0.45$ эВ (метод полного тока). Сравнительный анализ этих методов измерения работы выхода производился неоднократно, и в нашем случае погрешность менее точного метода полного тока не превышала ± 0.05 эВ. Есть различия в геометрии исследуемых образцов и методе их изготовления, так как данные работы [10] получены для плоских образцов, изготовленных методом электронно-лучевой зонной плавки. Однако в работе [7] для плоских образцов W (110), также изготовленных методом электронно-лучевой зонной плавки, получено в условиях, аналогичных условиям данной работы, значение $\Delta\varphi = +0.30$ эВ. Из этих сопоставлений можно заключить, что, видимо при комнатной температуре имело место полное заполнение монослоя кислородом, а при температуре 1900 К, как в нашем случае и в [7], монослой был заполнен частично.

Следует также отметить, что введение в систему кислорода и его адсорбция на поверхности вольфрамовых кристаллов никак не повлияли на характер эмиссионного изображения поверхности и на функцию распределения работы выхода по поверхности. Не изменилась также и степень черноты поверхности образцов.

На рис. 3 представлены результаты отжига кислородосодержащего образца W (110) в "водородном" вакууме. Подача водорода осуществлялась из баллона через палладиевый натекаватель. Видно, что такой отжиг оказывает существенное влияние на эмиссионные характеристики образца. В результате увеличения продолжительности отжига кривые $\varphi = f(T)$ постепенно выравниваются: низкотемпературная часть кривой поднимается, а высокотемпературная опускается.

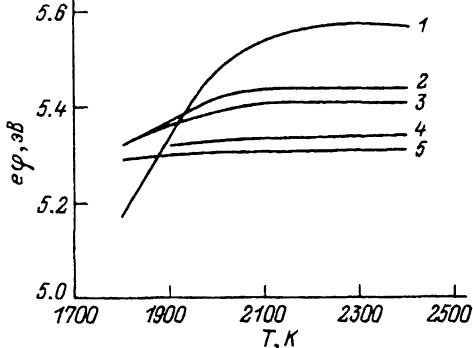


Рис. 3. Температурные зависимости локальной работы выхода образца W (110) кристалла с естественной огранкой (110) после отжига в "водородном" вакууме ($P_{\parallel} = 5 \cdot 10^{-4}$ Па) при $T = 1770$ К.

1 — исходное состояние образца, 2-5 — после отжига в течение соответственно 1, 2, 8, 15 ч.

По-видимому, имеет место восстановление "оксидных" состояний на поверхности образца водородом, а так как парциальное давление водорода низкое, то кинетика этого процесса определяется не скоростью осуществления химических актов, а чисто концентрационным ограничением. В итоге зависимость $\varphi = f(T)$ становится практически линейной с уровнем работы выхода $\varphi = 5.3$ эВ и с температурным коэффициентом $\alpha = +5 \cdot 10^{-5}$ эВ · К, что соответствует чистой грани W (110).

Заключение

Проведенное исследование позволяет утверждать, что введение кислорода в объем самоограничивающихся вольфрамовых кристаллов в ходе их эпитаксиального роста в хлоридном газотранспортном процессе не только влияет на индекс габитусообразующей плоскости, то также существенно изменяет термоэмиссионные характеристики этих кристаллов. Показано, что проявление известного ранее "кислородного эффекта" не зависит от индексов огранки вольфрамового кристалла и технологии его изготовления. Однако если "кислородный эффект" от внешнего источника кислорода проявляется только во время действия этого источника и исчезает, когда кислород из газовой фазы удаляется, то "кислородный эффект" от внутреннего источника кислорода, ассоциированного с самим кристаллом, прекрасно воспроизводится при повторных нагревах и после длительных отжигов. В последнем случае для временного подавления этого эффекта требуется длительный отжиг кристалла в "водородном вакууме".

Для кристаллов, выращенных с огранкой (211) ("бескислородных"), существует проблема очистки поверхности от углерода и уровень работы выхода на участках цилиндрической поверхности в районе выхода полюса $\langle 110 \rangle$ при максимальных исследованных температурах едва доходит до $\varphi = 5.1$ эВ. Для этих кристаллов может наблюдаться "кислородный" эффект при использовании внешнего источника кислорода, который составляет $\Delta\varphi_{\max} = +0.75$ эВ для грани W (211) и $+0.45$ эВ для грани W (110), но при температурах $T > 2000$ К этот эффект существенно снижается.

Для кристаллов, выращенных с огранкой (110) (кислородосодержащих), имеет место "самоочистка" от углерода при нагревании в вакууме и при температурах $T > 2000$ К устанавливается уровень работы выхода $\varphi = 5.6$ эВ, который хорошо воспроизводится и остается

стабильным при длительных вакуумных прогревах. Этот аномально-высокий уровень эффективной работы выхода обусловлен действием "кислородного эффекта" от внутреннего источника кислорода, ассоциированного с кристаллом вольфрама.

Список литературы

- [1] Емельянов В.С., Евстюхин А.И., Шулепов А.И. и др. Молибден в ядерной энергетике. М.: Атомиздат, 1977. 160 с.
- [2] Вайзе Г., Риттер В. // Рост кристаллов. Т. 12. Ереван, 1977. С. 36-39.
- [3] Евстюхин А.И., Гаврилов И.И., Яльцев В.Н. и др. // Редкие металлы и сплавы с монокристаллической структурой. М.: Наука, 1981. С. 36-41.
- [4] Смирнов В.П., Сидоров Ю.И., Янчур В.П. // Поверхность. 1986. № 4. С. 123-128.
- [5] Кобяков В.П. // Тез. докл. II отраслевой конф. "Ядерная энергетика в космосе". Сухуми, 1991. С. 38-39.
- [6] Кобяков В.П. // Кристаллография. В печати.
- [7] Каретников Д.В., Корюкин В.А., Обрезумов В.П. // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы. М.: Наука, 1987. С. 154-158.
- [8] Кобяков В.П., Заславский С.А. // Высокочистые вещества. 1989. № 5. С. 75-82.
- [9] Каретников Д.В., Корюкин В.А., Обрезумов В.П. // Термоэмиссионное преобразование тепловой энергии в электрическую. Обнинск, 1980. С. 108-118.
- [10] Клименко А.В., Наумовец А.Г. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 6. С. 1282-1289.
- [11] Кобяков В.П. // Поверхность. 1991. № 11. С. 153-156.
- [12] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 71-80.
- [13] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.