

01

Влияние границ зерен на работу выхода электрона нанокристаллического никеля

© Р.Х. Хисамов, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

E-mail: lundr@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2012 г.)

Исследована работа выхода электрона из никеля с различным размером зерен. Показано, что в никеле с увеличением удельной протяженности границ зерен при уменьшении их среднего размера работа выхода электрона снижается. На величину работы выхода оказывает влияние и состояние границ зерен. Установлено, что трансформация границ зерен из „неравновесного“ в равновесное состояние приводит к повышению работы выхода электрона на величину 0.15 eV.

1. Введение

Понижение работы выхода электрона в металле является не утрачивающей своей актуальности задачей с точки зрения приложения в электронной технике. В [1–4] было показано, что формирование нанокристаллической (НК) структуры в металле приводит к снижению работы выхода. Уменьшение работы выхода обусловлено повышением доли границ зерен при понижении среднего размера зерен и так называемым „неравновесным“ состоянием границ в НК-металле [5,6]. Однако разделение влияния этих факторов осталось неизученным. Поэтому нами исследовано влияние различного среднего размера зерен, удельной протяженности границ зерен и их состояния на работу выхода электрона в никеле.

2. Объекты и методы исследований

Исследовался никель чистотой 99.99%. НК-структура в образцах никеля получалась с помощью деформационного наноструктурирования методом кручения под квазигидростатическим давлением 4 GPa [5–7]. Для изменения структуры в образцах проводились отжиги в интервале температур от 373 до 973 К. Образцы отжигали в течение получаса, помещая их в предварительно нагретую до требуемой температуры печь. Выбор температурного диапазона обусловлен тем, что именно при этих температурах происходят структурные превращения в НК-никеле [8,9]. Структурные исследования полученных образцов проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX. Средний размер зерен и удельная протяженность границ зерен определялись методом секущих [10] по фотографиям участков микроструктуры, содержащих не менее 200 зерен. Погрешность при этом не превышала 5%.

Работа выхода электрона образцов определялась методом измерения контактной разности потенциалов электронным пучком (метод Андерсона) [1,2,11]. В эксперименте измерялась зависимость тока задержки на

образце I_r от потенциала задержки U_r . Непосредственно перед измерениями поверхность образцов подвергалась ионной очистке *in situ*. Сначала выполнялись опорные измерения для НК-образцов, затем для модификации их структуры эти образцы отжигались и вновь проводились измерения при тех же условиях. Все измерения осуществлялись в вакууме не хуже 10^{-3} Па. Отличие работы выхода никеля в каждом состоянии ϕ_i от работы выхода для крупнокристаллического (отожженного при максимальной температуре) никеля ϕ_0 определялось по смещению соответствующей кривой $I_{ri}(U_{ri})$ от кривой $I_r(U_r)$ по оси потенциала для крупнокристаллического образца: $\phi_i - \phi_0 = e\Delta U_{ri}$. Погрешность определения разности работ выхода составила 0.05 eV.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что в результате деформационного наноструктурирования в образцах никеля была сформирована НК-структура со средним размером зерен около 150 nm (рис. 1, а). Диффузный контраст на границах зерен и изгибные контуры экстинкции в теле зерен свидетельствовали о „неравновесном“ состоянии границ зерен. Здесь и далее под „неравновесным“ состоянием подразумевается состояние границ зерен с повышенной энергией, обусловленное наличием упругих искажений и внесенных решеточных дислокаций [12,13]. В общем случае НК-структура с термодинамической точки зрения характеризуется „неравновесным“ НК-состоянием [5,6]. Отжиг НК-образца при температурах до 423 К привел к увеличению среднего размера зерен до 200 nm. При этом на границах наблюдалось появление характерного для равновесного состояния полосчатого контраста, а в теле зерен изгибные контуры экстинкции стали менее заметными. Это свидетельствует о том, что в процессе возврата снизился уровень упругих искажений в границах и теле зерен, „неравновесность“ границ снизилась.

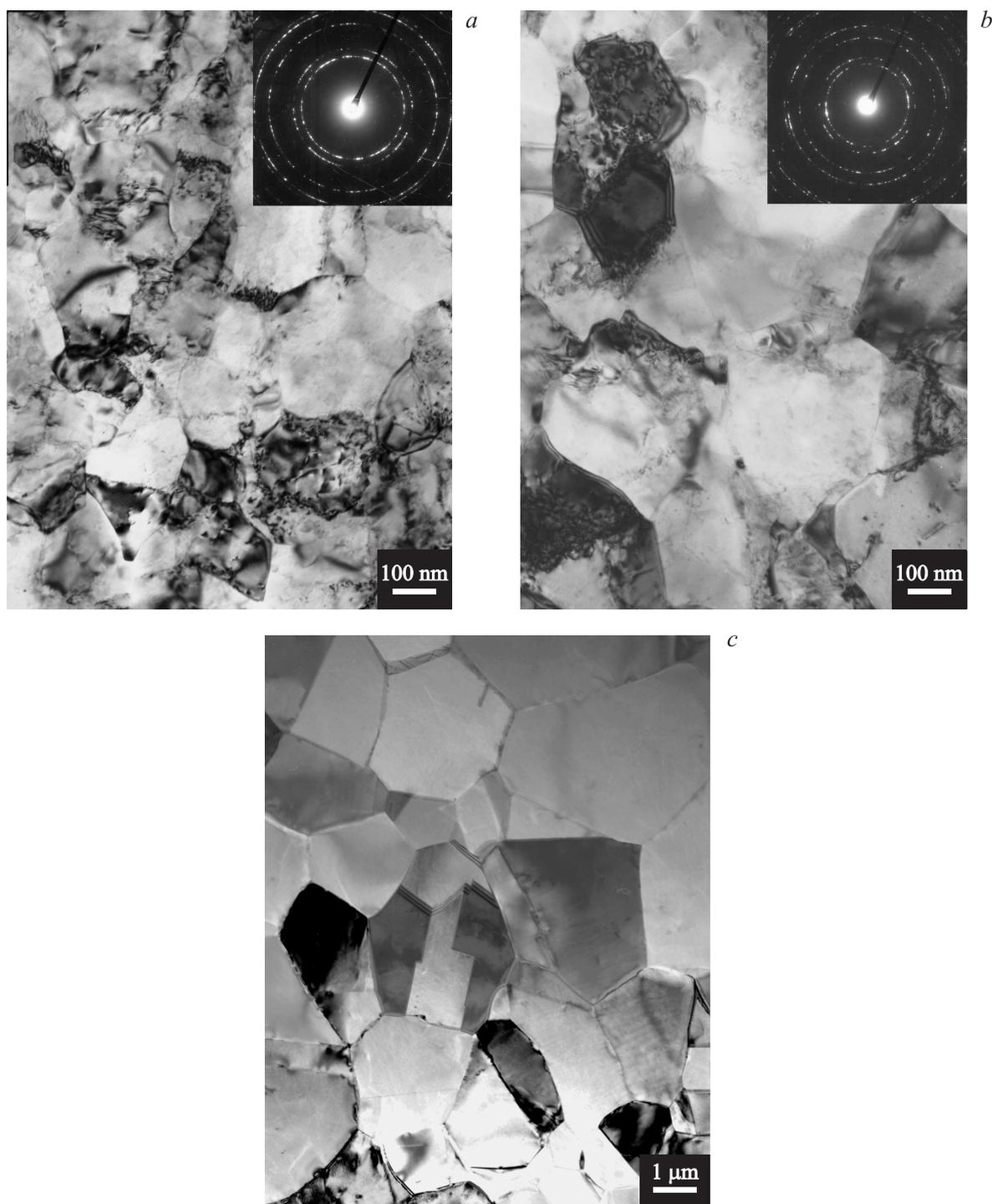


Рис. 1. Микроструктура образцов никеля: *a* — НК-образец, *b* — НК-образец после отжига при 473 К, *c* — НК-образец после отжига при 973 К.

При нагреве до 448 К продолжался монотонный рост зерен до 250 nm. При отжиге до температуры выше 448 К начинали происходить резкие изменения в структуре, связанные с протеканием рекристаллизационных процессов. После отжига при 473 К средний размер зерен возрос до $1.7 \mu\text{m}$ (рис. 1, *b*), но в структуре при этом сохранились участки с нерекристаллизованной

структурой. Дальнейшее повышение температуры отжига привело к завершению процессов формирования новых зерен, развилась собирательная рекристаллизация, и структура перешла в равновесное состояние. Средний размер зерен при этом возрос до $4 \mu\text{m}$ при 973 К. Структура в этих состояниях имела вид, характерный для хорошо отожженного крупнокристаллического ма-

териала с равновесными границами зерен (рис. 1, с). По результатам структурных исследований построена зависимость среднего размера зерен в образцах никеля от температуры отжига (рис. 2).

Результаты измерений контактной разности потенциалов для образцов никеля с различным средним размером зерен представлены на рис. 3. Нулевое значение потенциала принимали условно. О разнице в величине работы выхода электрона для образцов с различной структурой судили по относительному смещению кривых по оси потенциалов при токе, равном половине от максимального значения.

Наименьшее значение работы выхода электрона ϕ_i имеет образец в НК-состоянии (кривая 1). Увеличение среднего размера зерен приводит к смещению кривой $I_{ri}(U_{ri})$ в сторону больших потенциалов. Максимальное смещение относительно первого состояния имеет

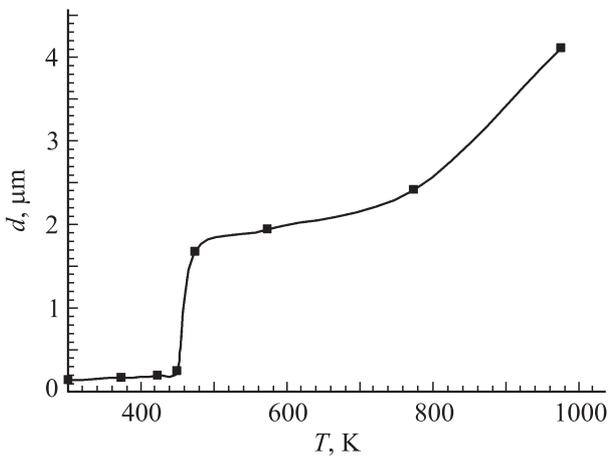


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерен НК-никеля от температуры отжига.

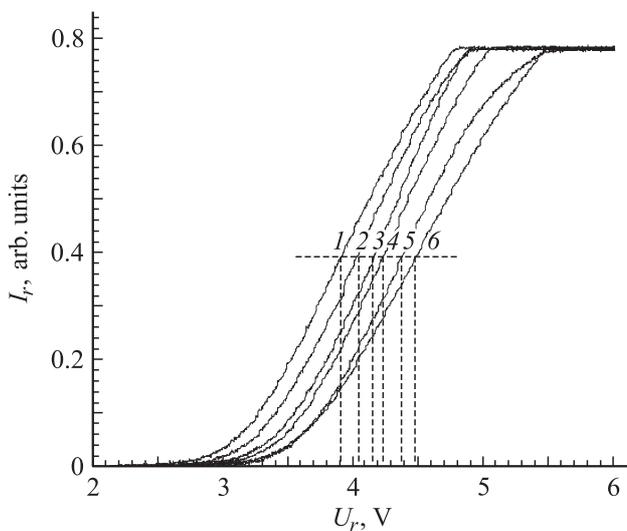


Рис. 3. Зависимость тока задержки от задерживающего потенциала для образцов никеля с размером зерен $d=150$ нм (1), 180 нм (2), 200 нм (3), 250 нм (4), 1.7 μm (5) и 4 μm (6).

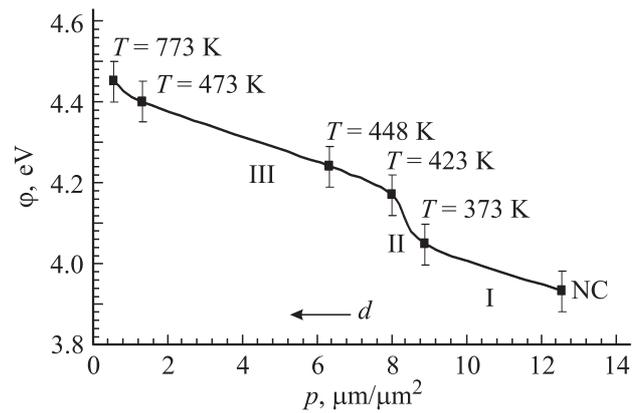


Рис. 4. Зависимость работы выхода электрона от удельной протяженности границ зерен в никеле.

кривая 6, соответствующая образцу со средним размером зерен $d = 4 \mu\text{m}$. Дальнейшее увеличение среднего размера зерен не приводило к заметному смещению по сравнению с кривой 6. Таким образом, проведенные измерения показали понижение величины работы выхода электрона с уменьшением среднего размера зерен.

Как показано в работах [5,6], основным фактором, определяющим изменения свойств в результате формирования НК-структуры в материале, является появление в нем большой доли границ зерен, находящихся в „неравновесном“ состоянии.

В рамках двухфазной модели [5] НК-металл может быть представлен в виде совокупности двух фаз: зеренной и зернограничной, при этом первая имеет обычную для монокристаллического или крупнокристаллического материала величину работы выхода, вторая имеет пониженные значения работы выхода [14,15]. „Физическая ширина“ зернограничной фазы δ превосходит кристаллографическую ширину границ зерен на порядок и составляет около 10 nm [13,16,17]. Тогда интегральная работа выхода, согласно теории пятен [18,19], складывается из локальных работ выхода границы зерен ϕ_i^{GB} и тела зерен ϕ_0 пропорционально доле эмитирующей поверхности, занимаемой каждой из фаз,

$$\phi_i = s^{\text{G}}\phi_0 + s^{\text{GB}}\phi_i^{\text{GB}}, \quad (1)$$

где s^{G} и s^{GB} — соответственно удельные площади зеренной и зернограничной фазы на эмитирующей поверхности. Удельную площадь зернограничной фазы можно представить в виде

$$s_i^{\text{GB}} = p\delta, \quad (2)$$

где p — удельная протяженность границ зерен.

Построим зависимость работы выхода электрона от удельной протяженности границ зерен (рис. 4). При определении абсолютных значений работы выхода учитывалось, что, согласно справочным данным [20], вели-

чина работы выхода для обычного крупнокристаллического никеля равна 4.5 eV. Тогда, в частности, значение работы выхода для НК-образца будет равно 3.9 eV (рис. 4).

Видно, что зависимость работы выхода от удельной протяженности границ зерен подчиняется линейному закону, что согласуется с выражениями (1) и (2). Но при этом наблюдается скачок в интервале изменения p от 8.8 до $7.9 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$. Таким образом, на полученной зависимости можно выделить несколько участков. Рассмотрим их последовательно начиная с НК-состояния, характеризующегося наибольшей удельной протяженностью границ зерен.

На участке I в интервале значений удельных протяженностей границ зерен от 12.5 до $8.8 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ величина работы выхода линейно увеличивается от 3.93 до 4.05 eV. Этот этап соответствует отжигу НК-образца в диапазоне температур от комнатной до 373 К. Увеличение работы выхода в этом случае обусловлено уменьшением удельной протяженности границ зерен при сохраняющейся их „неравновесности“.

На участке II в интервале температур от 373 до 423 К происходит незначительное уменьшение удельной протяженности с 8.8 до $7.9 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$, что соответствует незначительному росту среднего размера зерен от 180 до 200 nm. При этом происходит резкое изменение величины работы выхода с 4.05 до 4.2 eV. Скачкообразное изменение работы выхода на этом этапе коррелирует с наблюдаемым в структурных исследованиях изменением состояния границ зерен, их трансформацией из „неравновесного“ в равновесное состояние. Их „физическая ширина“ при этом перестает быть повышенной, она сравнивается с кристаллографической шириной, и их уменьшающий вклад в работу выхода резко снижается.

На участке III при уменьшении удельной протяженности границ до $1.3 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ увеличение работы выхода вновь имеет линейный характер. Она возрастает от 4.2 до 4.4 eV. Структурные исследования показали, что в диапазоне температур 448–473 К развивается процесс первичной рекристаллизации, сопровождаемый образованием новых зерен и их ростом. После отжига при температуре 473 К, соответствующей концу участка III, формируется относительно крупнокристаллическая структура, рост зерен становится менее интенсивным и не приводит к значительному уменьшению удельной протяженности границ. При достижении значения удельной протяженности $0.5 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ и ниже величина работы выхода увеличивается до 4.5 eV, что обусловлено окончанием процесса рекристаллизации по всему объему образца и практически полным возвратом „неравновесной“ дефектной структуры.

Проведенные исследования работы выхода электрона для образцов никеля с различным средним размером зерен показали, что на работу выхода влияют как удельная протяженность границ зерен, так и их „неравновесное“ состояние.

4. Заключение

Формирование нанокристаллической структуры в никеле приводит к понижению работы выхода электрона в нем. Уменьшение работы выхода обусловлено повышением удельной протяженности границ зерен. „Неравновесное“ состояние границ зерен приводит к дополнительному понижению работы выхода. В случае нанокристаллического никеля со средним размером зерен около 200 nm это дополнительное понижение составляет 0.15 eV.

Список литературы

- [1] Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин. ДАН **399**, 730 (2004).
- [2] Р.Х. Хисамов, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин, Л.Р. Зубаиров, К.С. Назаров. ЖТФ **81**, 11, 122 (2011).
- [3] И.Р. Набиуллин, А.Н. Лачинов, Р.Х. Хисамов, Р.Р. Мулюков. ФТТ **54**, 422 (2012).
- [4] R.R. Mulyukov. Rev. Adv. Mater. Sci. **11**, 122 (2006).
- [5] A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov. In: Handbook of nanoscience, engineering and technology / Eds W. Goddard, D. Brenner, S. Lyshevski, G. Iafrate. CRC Press. (2002). V. 22. P. 1.
- [6] Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. УрО РАН, Екатеринбург (2003). 279 с.
- [7] R.R. Mulyukov, R.M. Imaev, A.A. Nazarov. J. Mater. Sci. **43**, 7257 (2008).
- [8] Р.Х. Хисамов, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков. Перспективные материалы **7**, 342 (2009).
- [9] А.В. Корзников, Г.Ф. Корзникова, М.М. Мышляев, Р.З. Валиев, Д. Салимоненко, О. Дмитриев. ФММ **84**, 133 (1997).
- [10] С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография. 3-е изд. Металлургия, М. (1970). 376 с.
- [11] P.A. Anderson. Phys. Rev. **88**, 655 (1952).
- [12] О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. Границы зерен и свойства металлов. Металлургия, М. (1987). 214 с.
- [13] Р.Р. Мулюков. Рос. нанотехнологии **2**, 38 (2007).
- [14] R.R. Mulyukov, E.A. Litvinov, L.R. Zubairov, Yu.M. Yumaguzin, V.A. Ivchenko. Physica B **324**, 329 (2002).
- [15] Е.А. Литвинов, Р.Р. Мулюков, Л.Р. Зубаиров, Ю.М. Юмагузин, В.А. Ивченко. ЖТФ. **74**, 6, 96 (2004).
- [16] R.Z. Valiev, R.R. Mulyukov, V.V. Ovchinnikov. Phil. Mag. Lett. **62**, 253 (1990).
- [17] V.A. Shabashov, V.V. Ovchinnikov, R.R. Mulyukov, R.Z. Valiev, N.P. Filippova. Nanostruct. Mater. **11**, 1017 (1999).
- [18] Р.А. Рудницкий. ЖФХ **53**, 3003 (1979).
- [19] Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. Интернет Инжиниринг, М. (2002). 526 с.
- [20] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник Наук. думка, Киев. (1981). 352 с.