

11;12

Расшифровка сложных спектров (распределений по полным энергиям) электронов автоэмиссии для катодов с неоднородной работой выхода

© Е.А. Литвинов,¹ Р.Р. Мулюков,² Л.Р. Зубаиров,² Ю.М. Юмагузин,³ В.А. Ивченко¹¹ Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001 Уфа, Россия
e-mail: linar@imsp.da.ru³ Башкирский государственный университет,
450074 Уфа, Россия

(Поступило в Редакцию 28 июля 2003 г.)

Нанокристаллические образцы вольфрама исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, полевой ионной и полевой электронной эмиссией. Обнаружены существенные отличия в энергетических распределениях электронов нанокристаллического вольфрама по сравнению с крупнозернистым металлом. Теоретический анализ показал, что обнаруженные отличия обусловлены изменениями работы выхода при переводе металла в нанокристаллическое состояние.

1. Эксперимент

Большой интерес к нанокристаллическим (НК) со средним размером зерен около 10–100 нм материалам [1–3] вызван тем, что их физические свойства существенно отличаются от свойств обычных крупнозернистых материалов. Это открывает новые возможности получения материалов с заранее заданными свойствами. Значительную роль в формировании специфических свойств в НК металле играют большая доля границ зерен в его объеме и их особое, неравновесное, состояние [3,4]. Изменения физических свойств нанокристаллических материалов позволяют ожидать и появления особенностей в электронной структуре этих материалов.

В работе [5] впервые был применен метод полевой электронной спектроскопии для исследования НК никеля. Были обнаружены качественное и количественное изменения энергетических распределений электронов в результате формирования НК структуры в нем. Наблюдались два типа распределений для различных участков эмиттирующей поверхности острия. Однако проведение анализа результатов этой работы затруднено отсутствием экспериментальных данных о том, из какой области микроструктуры (из тела зерен или из окрестности границ зерен) были получены энергетические спектры.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований особенностей микро- и электронной структуры НК металла методами просвечивающей микроскопии, полевой ионной и полевой электронной эмиссии, а также качественно теоретического анализа экспериментальных результатов. В качестве исследуемого материала был выбран удобный для эмиссионных исследований тугоплавкий металл — вольфрам

чистотой 99.99%. НК структура в нем получена с помощью больших пластических деформаций до истинной логарифмической степени $e = 7$ методом кручения под квазигидростатическим давлением на установке типа наковальни Бриджмена. Микроструктуру НК образца изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX [6].

Образцы, предназначенные для исследования микроструктуры в полевом ионном микроскопе, готовились из НК вольфрама в виде игольчатых эмиттеров с радиусом кривизны при вершине ~ 30 – 50 нм: из НК вольфрама изготавливались брусочки и методом электрохимического травления готовились острия. Острие приваривалось к никелевой дужке. Полевой ионный микроскоп был снабжен микроканальным ионно-электронным конвертором, усиливающим яркость микрокартин поверхности в 10^4 раз, хладагентом служил жидкий азот ($T = 78$ К), в качестве изображающего газа использовали спектрально чистый неон.

Аттестованные для проведения исследований методами полевой эмиссии полевые эмиттеры имели атомно-гладкую поверхность вершины, близкую к полусферической, протравленную *in situ* полевым испарением поверхностных атомов. Контролируемое удаление атомных слоев с поверхности образца длилось до тех пор, пока на полевом ионном изображении не появлялась межкристаллитная граница.

Полученное таким образом острие с границей зерна в эмиттирующей части устанавливали с качестве катода в полевой электронный спектрометр для изучения особенностей электронной структуры материала. Экспериментальные исследования проводили в условиях сверхвысокого вакуума ($< 10^{-8}$ Па). Спектрометр включал автоэлектронный проектор для непрерывного наблюдения за эмиссионной картиной и дисперсионный

электростатический энергоанализатор с разрешением не хуже 30 meV [7]. Регистрацию эмиссионного тока на выходе анализатора осуществляли с помощью вторично-электронного умножителя, работающего в счетном режиме. Выбор эмиссионного направления и настройку на оптическую ось энергоанализатора производили специальным манипулятором. Зондируемая площадь на поверхности острия ограничивалась размерами отверстия в экране-аноде и составляла ~ 10 nm. Управление процессом измерения и обработки данных по оригинальному программному обеспечению производили при помощи ЭВМ, сопряженной с КАМАК. Непосредственно перед измерениями острие очищали методом полевой десорбции.

Для сравнительного анализа в работе было исследовано острие после его отжига *in situ* при температуре около 800°C в течение 20 min, пропуская ток через никелевую дужку.

В результате деформационной обработки вольфрама были получены НК образцы с однородной зеренной структурой со средним размером зерен около 100 nm. В остриях из НК вольфрама, приготовленных электрохимическим травлением, такая микроструктура сохранилась.

На рис. 1 приведено полевое ионное изображение поверхности НК вольфрама с межзеренной границей. Такая микрокартина поверхности была получена в результате испарения около 106 атомных слоев относительно грани $\{110\}$, из них в процессе удаления 43 атомных слоев изучалось атомное строение межкристаллитных границ. Для последующего исследования методами полевой эмиссии была выбрана большеугольная граница (рис. 1, показана стрелками). Анализ строения границы в объеме путем контролируемого последовательного удаления поверхностных атомов показал, что ее кристаллическая структура отличается от структуры межзеренных границ в вольфраме, не подвергнутом большим пластическим деформациям. По нашей оценке полевых ионных микрокартин поверхности, толщина граничной поверхности (ширина границы) не более 0.6–0.8 nm. В недеформированном вольфраме ширина границы составляет 0.3–0.4 nm.

Сформированную в полевом ионном микроскопе атомно-гладкую поверхность вершины эмиттера далее исследовали в полевом электронном спектрометре. При этом распределения автоэлектронов по энергиям измеряли для различных участков эмиттирующей поверхности острия, контролируя положение участка по эмиссионному изображению. Хотя полевое электронное изображение визуально представляло собой микрокартину на порядок ниже по разрешению, чем полевое ионное изображение, однако сопоставление этих двух эмиссионных изображений позволило однозначно идентифицировать микроструктуру участков, с которых снимались энергетические распределения электронов.

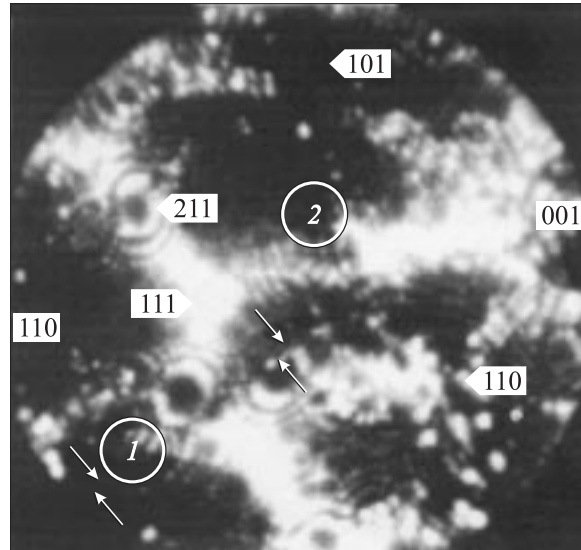


Рис. 1. Полевое ионное изображение поверхности НК W ($V = 12$ kV), с межзеренной границей (показана стрелками). Окружности 1, 2 указывают участки поверхности, для которых приведены распределения автоэлектронов по полным энергиям на рис. 2.

Получены три характерных вида энергетических распределений электронов по полным энергиям в зависимости от выбора эмиссионного участка на поверхности катода. Спектры, соответствующие участкам с границей зерен, содержат дополнительный максимум в низкоэнергетической части либо имеют перелом ведущего края (рис. 2). С увеличением эмиссионного напряжения дополнительный максимум возрастает (рис. 2, a), а перелом ведущего края уменьшается (рис. 2, b).

Для удаленных от границ зерен участков полученные распределения по форме подобны классическому распределению. Однако полная картина на полувысоте этого спектра значительно, на ~ 0.4 eV, превосходит этот параметр для классического спектра [8] и составляет 0.58–0.64 eV.

Как показано ранее [9], отжиг НК образцов приводит к возврату их физических свойств. Этот возврат коррелирует с возвратом микроструктуры. *In situ* отжиг острия при температуре около 800°C в течение 20 min привел к частичному возврату энергетического распределения эмиттированных электронов. В измерениях наблюдались только однопиковые спектры. Причем полная ширина на полувысоте после отжига уменьшилась до 0.45–0.60 eV.

Таким образом, обнаружены существенные отличия энергетических характеристик электронов, эмиттированных из НК металла, от характеристик электронов эмиттированных из крупнозернистого металла. Эти изменения могут быть вызваны особенностями микроструктуры, в частности повышенной долей границ зерен в структуре материала, находящихся в специфическом

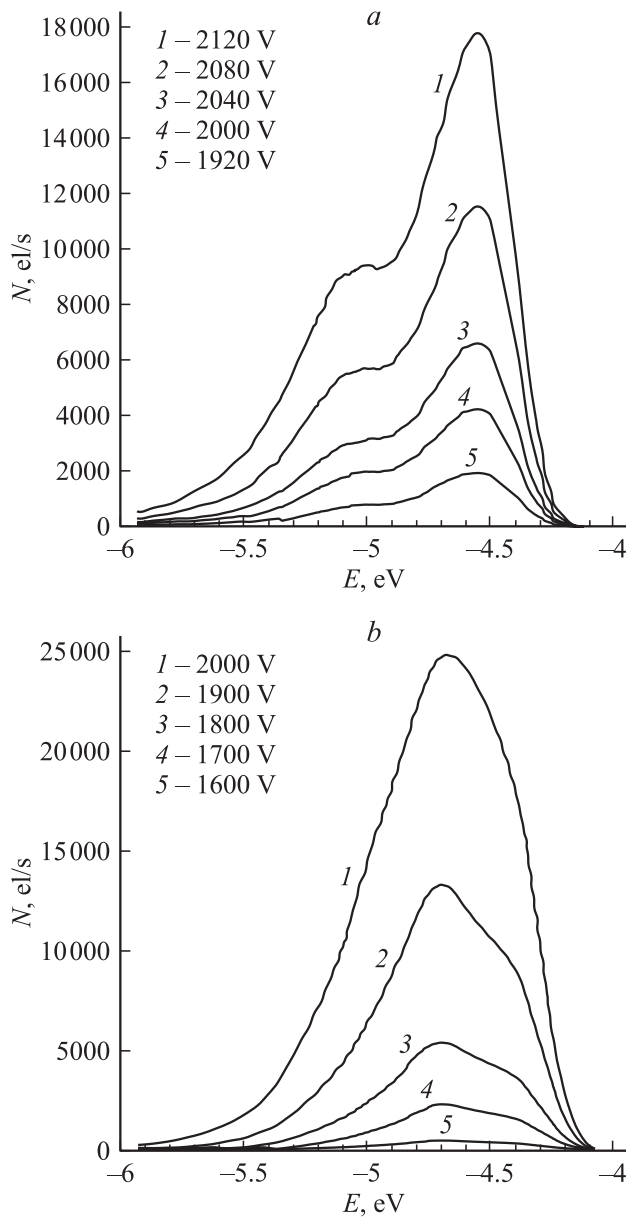


Рис. 2. Распределения автоэлектронов по полным энергиям при различных эмиссионных напряжениях (показаны в поле графиков), полученные для различных областей эмиссионного изображения (рис. 1), содержащих границу зерен.

неравновесном состоянии. В [10] было показано, что они имеют эффективную физическую ширину около 10 nm, значительно превосходящую кристаллографическую ширину границ зерен, а атомы, находящиеся в пределах этой ширины, имеют пониженную температуру Дебая и повышенную энергию [11]. Нанокристаллический материал можно представить в виде совокупности двух фаз, зеренной и зернограничной. Первая имеет характеристики обычного монокристаллического или крупнозернистого материала. Характеристики второй имеют отличные фиксированные значения.

2. Интерпретация экспериментальных данных

В целях интерпретации экспериментальных данных поступим следующим образом. Следуя [5], представим экспериментально измеряемое распределение эмиттированных электронов по полным энергиям в виде

$$N = \frac{j}{e} S f(x; y), \quad (1)$$

$$f(x; y) = \frac{(\exp(x))^y}{1 + \exp(x)}, \quad (2)$$

$$x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}, \quad (3)$$

$$y = \frac{T}{2T_i} = \frac{8\pi\sqrt{2m\phi\eta}\left(\frac{\sqrt{e^3E}}{\phi}\right)}{2ehE} kT, \quad (4)$$

где j — плотность тока автоэмиссии, e — элементарный заряд, S — эффективная площадь эмиссии при снятии спектра, ε_F — энергия Ферми, k — константа Больцмана, T — температура в градусах Кельвина, h — постоянная Планка, m — масса электрона, ϕ — эмиссионная работа выхода, E — напряженность электрического поля, T_i — температура инверсии, $\eta(\sqrt{e^3E}/\phi)$ — слабо меняющаяся функция аргумента [12].

Далее считаем, что для НК образца, в частности, на границе зерна, эмиссия суммируется с двух участков с разной работой выхода и разными уровнями Ферми

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 = \frac{j_1}{e} S_1 f_1(x; y) + \frac{j_2}{e} S_2 f_2(x; y) \\ &= \frac{j_1}{e} S_1 [f_1(x; y) + a f_2(x; y)], \end{aligned} \quad (5)$$

$$a = \frac{j_2 S_2}{j_1 S_1}, \quad (6)$$

$$f_1(x; y) = \frac{(\exp(x))^y}{1 + \exp(x)}, \quad (7)$$

$$f_2(x; y) = \frac{(\exp(x - b))^{cy}}{1 + \exp(x - b)}, \quad (8)$$

$$b = \frac{\varepsilon_{F_2} - \varepsilon_{F_1}}{kT} = \frac{\Delta\varepsilon_F}{kT}, \quad (9)$$

$$c = \frac{T_{i_1}}{T_{i_2}} \approx \frac{\sqrt{\phi_2}}{\sqrt{\phi_1}}. \quad (10)$$

Для определения $\Delta\varepsilon_F$ и $\phi_2 = \phi_1 + \Delta\phi$ примем следующую модель. Электроны проводимости, могущие эмиттировать, находятся в потенциальной яме с кулоновским взаимодействием с ионами

$$\phi_{\Pi} = e^2 n^{1/3}, \quad (11)$$

ϕ_{Π} — полная работа выхода при удалении электрона, n — концентрация электронов проводимости или ионов.

Уровень Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{2/3}. \quad (12)$$

Эмиссионная работа выхода

$$\varphi = \varphi_{\Pi} - \varepsilon_F. \quad (13)$$

Изменение величины φ_{Π} , ε_F и φ мы связываем с измерением концентрации n за счет деформации. Тогда

$$\Delta\varphi_{\Pi} = \frac{1}{3} \varphi_{\Pi} \frac{\Delta n}{n}, \quad (14)$$

$$\Delta\varepsilon_F = \frac{2}{3} \varepsilon_F \frac{\Delta n}{n}, \quad (15)$$

$$\Delta\varphi = \frac{1}{3} (\varphi - \varepsilon_F) \frac{\Delta n}{n}. \quad (16)$$

Не вдаваясь пока в физику вопроса, исследуем формально функции $f_1(x; y)$, $f_2(x; y)$ и $f(x; y) = f_1 + af_2$ при определенных допущениях относительно величин φ , ε_F , Δn .

1. Пусть $\varphi - \varepsilon_F < 0$, $\Delta n > 0$, тогда $\Delta\varepsilon_F > 0$, $\Delta\varphi < 0$, a — растущая функция с увеличением напряженности поля E , $b > 0$, $c \leq 1$. При $y = 0.2$, $a = 0.9$, $b = 4.5$, $c = 0.9$ функция $f_1(x)$ и $f_2(x)$ сравнимы по амплитуде, $f_2(x)$ смещена вправо по шкале энергии, сумма $f_1(x)$ и $af_2(x)$ дает правое уширение (правый горб, как на рис. 2, *b*). Вклад участков с большей и меньшей работой выхода сравнимы.

2. Величина $\varphi - \varepsilon_F < 0$, $\Delta n < 0$, $\Delta\varepsilon_F < 0$, $\Delta\varphi > 0$, a — падающая функция напряженности электрического поля E , $b < 0$, $c \geq 1$. При $y = 0.2$, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $c = 1.1$ функция $f_2(x)$ смещена влево, $f_1(x) + af_2(x)$ дает дополнительный левый максимум (рис. 2, *a*). Имеет место малая добавка от участка с большой работой выхода.

3. $\varphi - \varepsilon_F > 0$, $\Delta n > 0$, $\Delta\varepsilon_F > 0$, $\Delta\varphi > 0$, a — падающая функция E , $b > 0$, $c \geq 1$. Примем $y = 0.2$, $a = 0.9$, $b = 4.5$, $c = 1.01$. Вклады участков с меньшей и большей работой выхода сравнимы, сумма дает правое уширение (рис. 2, *b*).

4. $\varphi - \varepsilon_F > 0$, $\Delta n < 0$, $\Delta\varepsilon_F < 0$, $\Delta\varphi < 0$, a — растущая функция E , $b < 0$, $c \leq 1$, $y = 0.2$, $a = 0.3$, $b = 8$, $c = 0.9$. Вклад участка с меньшей работой выхода мал. Сумма f_1 и af_2 дает левый дополнительный максимум (рис. 2, *a*).

Эксперимент показывает, что с ростом поля E левый максимум становится более ярковыраженным. Рост поля соответствует небольшому уменьшению y , росту a и более ярковыраженному росту множителя $d = (j_1/e) \cdot S_1$

$$y_1 = 0.22, \quad y_2 = 0.21, \quad y_3 = 0.2,$$

$$a_1 = 0.1, \quad a_2 = 0.2, \quad a_3 = 0.3, \quad b = -8, \quad c = 0.9,$$

$$d_1 = 0.2, \quad d_2 = 0.5, \quad d_3 = 1,$$

$$f_1(x; y_1) = \frac{(\exp(x))^{y_1}}{1 + \exp(x)}, \quad f_1(x; y_2) = \frac{(\exp(x))^{y_2}}{1 + \exp(x)},$$

$$f_1(x; y_3) = \frac{(\exp(x))^{y_3}}{1 + \exp(x)}, \quad f_2(x; y_1) = \frac{(\exp(x - b))^{cy_1}}{1 + \exp(x - b)},$$

$$f_2(x; y_2) = \frac{(\exp(x - b))^{cy_2}}{1 + \exp(x - b)}, \quad f_2(x; y_3) = \frac{(\exp(x - b))^{cy_3}}{1 + \exp(x - b)},$$

$$N_1(x, y_1, a_1, d_1) = (f_1(x, y_1) + a_1 \cdot f_2(x, y_1))d_1,$$

$$N_2(x, y_2, a_2, d_2) = (f_1(x, y_2) + a_2 \cdot f_2(x, y_2))d_2,$$

$$N_3(x, y_3, a_3, d_3) = (f_1(x, y_3) + a_3 \cdot f_2(x, y_3))d_3,$$

$$y_1 = 0.22, \quad y_2 = 0.21, \quad y_3 = 0.2,$$

$$a_1 = 0.97, \quad a_2 = 0.95, \quad a_3 = 0.93, \quad b = 5, \quad c = 1.01,$$

$$d_1 = 0.2, \quad d_2 = 0.5, \quad d_3 = 1,$$

$$f_1(x; y_1) = \frac{(\exp(x))^{y_1}}{1 + \exp(x)}, \quad f_1(x; y_2) = \frac{(\exp(x))^{y_2}}{1 + \exp(x)},$$

$$f_1(x; y_3) = \frac{(\exp(x))^{y_3}}{1 + \exp(x)}, \quad f_2(x; y_1) = \frac{(\exp(x - b))^{cy_1}}{1 + \exp(x - b)},$$

$$f_2(x; y_2) = \frac{(\exp(x - b))^{cy_2}}{1 + \exp(x - b)}, \quad f_2(x; y_3) = \frac{(\exp(x - b))^{cy_3}}{1 + \exp(x - b)},$$

$$N_1(x, y_1, a_1, d_1) = (f_1(x, y_1) + a_1 \cdot f_2(x, y_1))d_1,$$

$$N_2(x, y_2, a_2, d_2) = (f_1(x, y_2) + a_2 \cdot f_2(x, y_2))d_2,$$

$$N_3(x, y_3, a_3, d_3) = (f_1(x, y_3) + a_3 \cdot f_2(x, y_3))d_3.$$

Заметим, что в соответствии с определением параметров y , a и d можно было бы использовать функции, содержащие в качестве аргумента напряженность поля E . Однако это нецелесообразно, так как неизвестны локальная работа выхода и возможная зависимость S_1 и S_2 от E . Приведенные выше данные — это численный

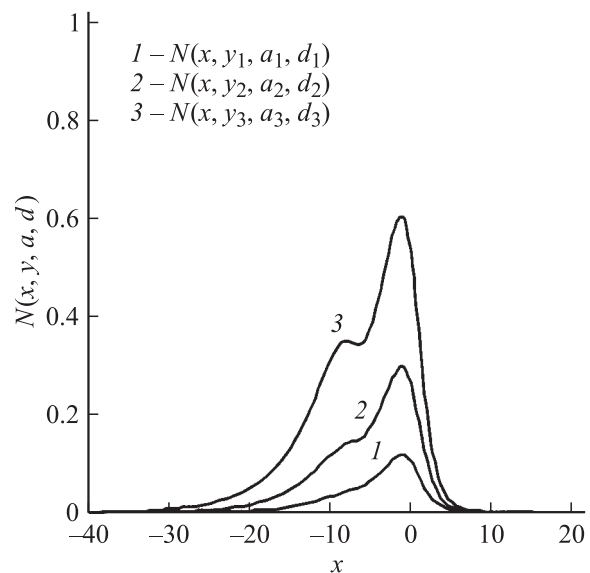


Рис. 3. Соответствует случаю 4. Для случая 3 параметр a слабо уменьшается с ростом поля E .

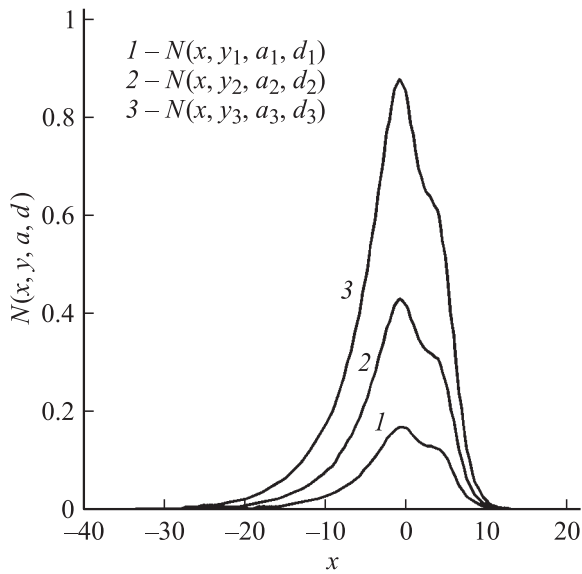


Рис. 4. Результаты расчета.

эксперимент, призванный определить набор параметров, адекватно отражающих физический эксперимент.

Эти численные эксперименты показывают, что опыту адекватен набор параметром 4. Он соответствует границе зерна. На небольшом удалении от границы возникает правый излом, что соответствует набору 3. Характерной чертой случаев 3 и 4 является условие $\varphi - \varepsilon_F > 0$. Если следовать книге [13], то для W эмиссионная работа выхода $\varphi = 4.52$ eV, $\varphi_{\Pi} = (12.5 - 10.35)$ eV, $n = 1.05 \cdot 10^{23}$ cm $^{-3}$ и $\varphi - \varepsilon_F < 0$. Таким образом, имеется противоречие между изотропной моделью для работы выхода и экспериментальными данными. Снять это противоречие можно следующим образом. Предположим, что в результате НК деформации концентрация меняется только в определенном кристаллографическом направлении и

$$(\Delta n)^{1/3} = \Delta n_z, \quad (17)$$

где n_z — линейная концентрация.

Тогда

$$\varphi_{\Pi} = e^2 n_z \quad (18)$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} n_x n_y n_z \right)^{2/3}. \quad (19)$$

Далее

$$\Delta \varphi_{\Pi} = \varphi_{\Pi} \frac{\Delta n_z}{n_z}, \quad (20)$$

$$\Delta \varepsilon_F = \frac{2}{3} \varepsilon_F \frac{\Delta n_z}{n_z}, \quad (21)$$

$$\Delta \varphi = \left(\varphi + \frac{1}{3} \varepsilon_F \right) \frac{\Delta n_z}{n_z}. \quad (22)$$

Соотношение (22) удовлетворяет условиям 3 и 4. Следует оговориться, что учет влияния анизотропии на работу выхода с помощью (17)–(22) не строгий, хоть

и наглядный. В дальнейшем необходимо разработать более корректное описание [14].

Может возникнуть вопрос, каким образом можно говорить об эмиссии электронов с различных уровней Ферми для участков металла, находящихся в электрическом контакте. На наш взгляд, в данном случае можно пользоваться представлениями теории „пятен“ применительно к работе выхода, которая неоднородна по эмиттирующей поверхности и зависит от внешнего электрического поля [15]. Далее, одной из составляющих работы выхода является необратимая часть, связанная с джоулевой диссипацией поверхностных токов, формирующих потенциал сил изображения [15]. Поверхность эмиссии не является эквипотенциалью. Эти неоднородности не отразятся на интегральных эмиссионных характеристиках. Мы оцениваем поле пятен на уровне $E \leq 10^5$ V/cm. Ясно, что используемые внешние поля значительно выше. Все это и позволяет пользоваться теми представлениями, которые были изложены выше. Электрон, покидая определенный участок поверхности эмиссии, либо ускоряется, либо тормозится контактной разностью потенциалов, затем ускоряется внешним полем, затем тормозится до первоначальных энергий для выполнения условий снятия спектра. Разная энергия, набранная вблизи границы эмиссии, отразится на спектре, и охарактеризовать это, по нашему мнению, можно так, как это было продемонстрировано выше.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы. При создании НК образцов возникают трубки тока с пониженной (граница зерен) и повышенной (небольшое удаление) работой выхода. Это обусловлено изменением в результате деформации плотности упаковки в определенных кристаллографических направлениях. Проведенные исследования открывают перспективы в поисках материалов, у которых указанный эффект был бы более ярко выражен. Это позволит найти пути создания высокоэффективных эмиссионных матриц.

Помимо этого, предложенный метод может оказаться эффективным для анализа электронных свойств новых материалов.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 02-02-96415, 02-02-17509, 03-02-16560, 02-01-97924) и грантом программы РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“.

Список литературы

- [1] Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Наука, 1984.
- [2] Birringer R., Gleiter H. // Encyclopenia of Materials. Sci. and Eng. Suppl. 1 / Ed. R.W. Cahn, Pergamon Press, 1988. 339 p.
- [3] Nazarov A.A., Mulyukov R.R. // Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology / Ed. W. Goddard, D. Brenner, S. Lyshevsk, G. Iafrate. CRC Press, 2002.
- [4] Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.

- [5] *Зубаиров Л.Р., Литвинов Е.А., Мулюков Р.Р.* и др. // ДАН 2000. Т. 372. № 3. С. 319.
- [6] *Noskova N.I., Volkova E.G., Mulyukov R.R.* et al. // Proc. Intern. Conf. „Current Status of Theory and Practice of Superplasticity in Materials“. 2000. P. 167–173.
- [7] *Бахтизин Р.З., Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М.* // ПТЭ. 1987. № 4. С. 247.
- [8] *Модинос А.* Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Г.Н. Фурсея. Доп. Л.М. Баскина, Р.З. Бахтизина, В.Г. Валеева, Г.Н. Фурсея. М.: Наука, 1990. 320 с.
- [9] *Mulyukov R.R., Starostenkov M.D.* // Acta Metallurgica Sinica (English Lett.). 2000. Vol. 13. N 1. P. 301.
- [10] *Shabashov V.A., Ovchinnikov V.V., Mulyukov R.R.* et al. // Nanostr. Mat. 1999. Vol. 11. N 8. P. 1017–1029.
- [11] *Мулюков Р.Р.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 1998. № 8. С. 34.
- [12] *Елинсон М.И., Васильев Г.Ф.* Автоэлектронная эмиссия. М.: ГИФМЛ, 1958.
- [13] *Грановский В.Л.* Электрический ток в газе. Т. 1. Общие вопросы электродинамики газов. М.; Л.: ГИТТЛ, 1952. 417 с.
- [14] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка. 1981.
- [15] *Добрецов Л.Н., Гомоюмова М.В.* Эмиссия электронов. М.: Наука, 1966.