

Wpływ przygotowania powierzchni na elektronową emisję polową powłok TiO_2 natryskanych plazmowo z zawiesin

The influence of the surface preparation on field electron emission of the TiO_2 coatings manufactured by suspension plasma spraying

Streszczenie

W pracy badano elektronową emisję polową z powłok TiO_2 na podłożach ze stali austenitycznej. Powłoki natryskiwano plazmowo z użyciem zawiesin. Zawiesiny sporządzano na bazie mieszaniny alkoholu etylowego 50% i wody 50%. Powierzchnie próbek toczono lub poddawano obróbce strumieniowo-ścierniej. Stwierdzono, że emitery polowe natryskane na powierzchnie poddane wcześniej obróbce strumieniowo-ścierniej charakteryzują się lepszą stabilnością emisji elektronowej.

Słowa kluczowe: natryskiwanie plazmowe z zawiesin; powłoki TiO_2 ; mikrostruktura; elektronowa emisja polowa

Abstract

The electron field emission of TiO_2 coatings on substrates made of austenitic steel has been investigated. Plasma sprayed coatings using suspensions. The suspensions were prepared based on a mixture of 50% ethyl alcohol and 50% water. The surfaces of the samples machined or subjected to abrasive blasting. It has been found that the field emitters been sprayed onto the surface before blasting, they have better stability of electron emission.

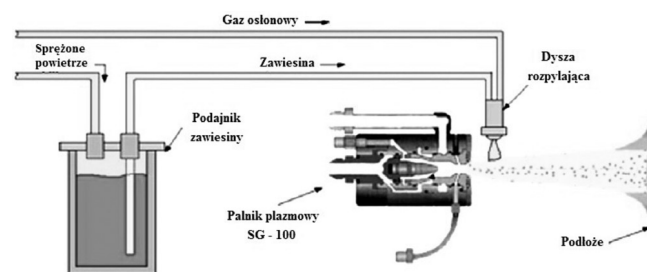
Keywords: suspension plasma spraying, TiO_2 coatings, microstructure, field electron emission

Wstęp

Natryskiwanie plazmowe z użyciem zawiesin (ang. *suspension plasma spraying*), SPS, jest badane i stosowane w ostatnich latach szczególnie intensywnie ze względu na interesujące własności powłok jakie można uzyskać przy użyciu tej metody. Metoda ta polega na użyciu ciekłej zawiesiny proszku jako materiału dodatkowego i umożliwia stosowanie proszku o wymiarach submikronowych lub nanometrycznych. Faza ciekła służy jako medium transportujące bardzo drobne cząsteczki proszku i pozwala na wprowadzenie ich w centralną część strumienia plazmy. Schemat procesu SPS przedstawia rysunek 1.

Transport i podawanie zawiesiny może być realizowane przez różne układy. Najczęściej wykorzystuje się prosty i tani system pneumatyczny, w którym prędkość wstrzeliwania zawiesiny kontroluje się poprzez wartość ciśnienia sprężonego powietrza (rys. 1). Z kolei zastosowanie pomp perystaltycznych wymaga użycia sterowników elektronicznych, jednak jest bardziej precyzyjne oraz daje możliwość wykonania powłok gradientowych [1].

Powłoki natryskiwane plazmowo z zawiesin, w porównaniu do konwencjonalnych odpowiedników charakteryzują



Rys. 1. Schemat podawania zawiesiny do palnika plazmowego [1]
Fig. 1. Scheme of suspension feeding to the plasma torch [1]

się wyjątkowymi właściwościami, co wynika z ich rozdrobionej struktury. Możliwy zakres ich zastosowań jest bardzo szeroki i obejmuje m.in. przemysł lotniczy, przemysł chemiczny, elektronikę, czy nawet medycynę [2]. Jednym z badanych zastosowań jest natryskiwanie powłok z przeznaczeniem na polowe emitery elektronów [3,4].

Polowa emisja elektronowa jest szczególnie rodzajem emisji elektronowej, w której czynnikiem wyzwalającym elektrony z ciała fizycznego jest silne pole elektryczne. Teorię emisji polowej opracowali Fowler i Nordheim w 1928 roku [5÷7]. Ze względu na brak grzejnika (charakterystycznego

dla termokatod) katody polowe nazywane bywają zimnymi katodami (cold cathodes). Zaletami zimnych katod, w porównaniu do termokatod, są natychmiastowe działanie po włączeniu polaryzacji, mały rozrzut energii początkowej, możliwość miniaturyzacji do mikro- i nanoskali i teoretycznie większa gęstość prądu emisji. Wadą zasadniczą jest duża czułość powierzchni katod na wpływy szczątkowej atmosfery zewnętrznej, która powoduje zjawisko "zatrucia" katody prowadzące do utraty właściwości emisyjnych. Na zatrucia szczególnie podatne są katody z materiałów o niskich pracach wyjścia (poniżej 4 eV), zwykle silnie reaktywne chemicznie. Z tego też powodu katody polowe do stabilnej pracy potrzebują próżniowego środowiska o poziomie próżni lepszym niż około $3 \cdot 10^{-6}$ hPa. Przykładowe zastosowania katod polowych to lampy mikrofalowe, płaskie ekrany wizyjne, spektrometry mas i różnorodne czujniki. Najważniejszym parametrem charakteryzującym powierzchnie katod polowych jest współczynnik wzmocnienia pola elektrycznego: β . Wartość tego współczynnika jest wprost proporcjonalna do wysokości nierówności czy niejednorodności, z której zachodzi emisja elektronów i odwrotnie proporcjonalna do promienia jej wierzchołka. Stąd współczynnik ten jest często nazywany współczynnikiem kształtu. W inżynierii katod polowych dąży się do jego maksymalizacji. Dla nanorurek węglowych lub krawędzi grafenu, β może osiągnąć wartości rzędu kilku tysięcy [8,9]. W wypadku katod polowych z warstw kompozytowych przez niejednorodności należy rozumieć przewodzące fazy elektro-kompozytowych materiałów [10]. Fazy te są wkomponowane w osnowy dielektryczne lub słabo przewodzące i umożliwiają powstawanie ścieżek przewodzących prąd elektryczny. Z zakończeń tych ścieżek zlokalizowanych na powierzchni katody, emitowane są elektrony. Współczynnik przenikalności dielektrycznej ϵ_r powoduje zmniejszenie współczynnika wzmocnienia pola elektrycznego. Choć jest to okoliczność niekorzystna, to w praktyce promienie zakończeń ścieżek przewodzących mogą być rzędu promieni atomowych i osiągane wartości β bywają całkiem spore (przynajmniej kilkadziesiąt). Prąd emisji polowej można wyrazić uproszczoną zależnością [11]:

$$I = 1,54 \cdot \alpha \cdot \frac{\beta^2 \cdot E_0^2}{\phi} \cdot \exp\left(-\frac{6830 \cdot \phi^{\frac{3}{2}}}{\beta \cdot E_0}\right) \quad 1)$$

gdzie:

I: prąd w [A], α : powierzchnia emisyjna [cm²], β : współczynnik wzmocnienia pola elektrycznego (wsp. kształtu), E_0 natężenie pola elektrycznego pomiędzy powierzchniami katody i anody (makroskopowe pole elektryczne) [V/ μ m], ϕ : praca wyjścia elektronów [eV].

Równanie to przekształca się do zależności:

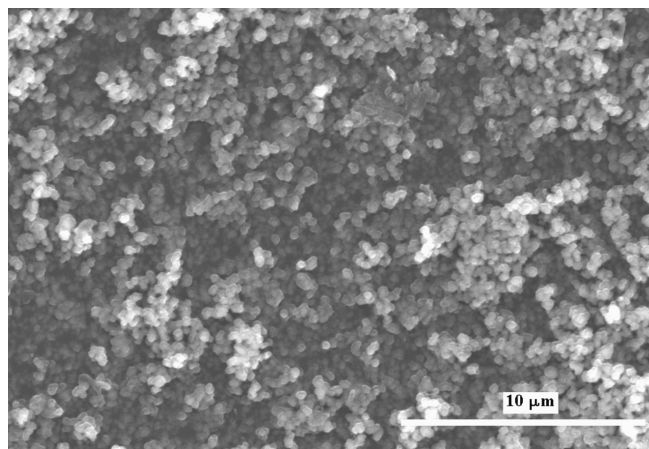
$$\log\left(\frac{I}{E_0^2}\right) = -2970 \cdot \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta \cdot E_0} + \log\left(1,54 \cdot \frac{\alpha \cdot \beta^2}{\phi}\right) \quad 2)$$

We współrzędnych (1/E, log(I/E²)) jest to prosta, którą nazywa się prostą/wykresem Fowlera-Nordheima lub krótko: prostą/wykresem F-N. Po określeniu charakterystyk emisyjnych katody polowej i wykonaniu wykresu F-N: nachylenie prostego odcinka tego wykresu stanowi podstawę do wyliczenia współczynnika kształtu β . Ponieważ zwykle praca wyjścia badanych materiałów jest nieznaną, to powszechnie przyjmuje się jej wartość równą 4 eV.

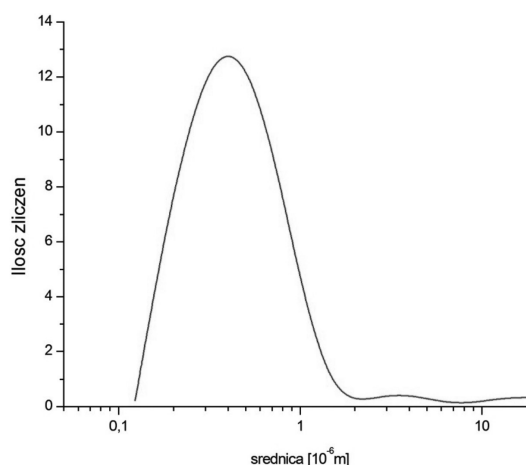
Metodyka badań

Powłoki natryskiwano plazmowo z zawiesin stosując palnik plazmowy SG-100 (Praxair S.T.) z wewnętrznym

wprowadzaniem zawiesiny. Do natryskiwania stosowano moc 40 KW, plazmę argonowo wodorową (42 l/min Ar i 10 % H₂), zawiesinę na bazie alkoholu i wody (50% alkoholu etylowego i 50% wody) zawierającą 30% proszku TiO₂. Do sporządzania zawiesiny stosowano proszek Tioxide R-TC90 (Huntsmann Tioxide, Anglia). Widok cząsteczek proszku przedstawiono na rysunku 2, natomiast rozkład wielkości na rysunku 3. Średnia wielkość cząstek proszku wynosiła d_{V50} = 0,3 μ m.



Rys. 2. Widok proszku TiO₂, SEM (elektrony wtórne)
Fig. 2. View of TiO₂ powder, SEM (secondary electrons)



Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek proszku TiO₂
Fig. 3. Particles size distribution of TiO₂ feedstock powder

Jako podłoża stosowano próbki o średnicy 10 mm i grubości 2mm ze stali X4CrNiMo 17-12-2 (wg PN-EN 10088-1:2014-12). Powierzchnię próbek do natryskiwania poddawano obróbce strumieniowo-ściernej oraz toczono. Dla próbek toczonych parametry Ra i Rz wynosiły średnio 0,5 i 3,1 μ m, natomiast dla próbek poddanych obróbce strumieniowo-ściernej odpowiednio 6,0 i 34,1 μ m. Przed pomiarami emisji polowej wszystkie próbki przedmuchiwano silnym strumieniem sprężonego powietrza. Katody mocowano do specjalnego uchwytu z anodą w postaci wypolerowanego, półsferycznie zakończonego pręta o promieniu krzywizny około 5 mm. Odległość katoda-anoda ustalano na około 35 μ m. Szacunkowa dokładność tego pozycjonowania wynosi \pm 5 μ m. Pomiary przeprowadzano w konfiguracji diodowej w warunkach próżni lepszej niż $3 \cdot 10^{-6}$ hPa. W pierwszej fazie pomiarów, poddawano emiter procesowi kondycjonowania. Polega taki proces na kilkukrotnym poddaniu emitera działaniu pola elektrycznego w trakcie powoli wzrastającego i malejącego napięcia polaryzacji. Po zainicjowaniu emisji i uzyskaniu powtarzalnych cykli emisyjnych, rejestrowano charakterystykę $I = f(U)$, która stanowiła punkt wyjścia

dla analizy wyników pomiarów. Zazwyczaj wymagało to 3-4 cykli kondycjonowania. Do wykonania stosownych wykresów i obliczeń zastosowano program ORIGIN 8.1.

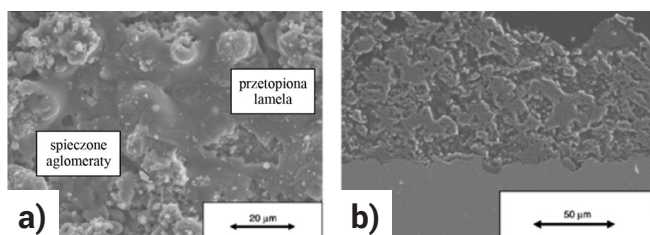
Wyniki badań

Wykonanie próbek katodowych

Badano dwa typy warstw natryskiwanych plazmowo z ciekłej zawiesiny proszków dwutlenku tytanu: warstwy na stalowych podłożach toczonych i na stalowych podłożach poddanych obróbce strumieniowo-ścierniej. W ramach katod każdego typu było po sześć próbek uzyskanych w procesach natryskiwania różniących się odległością palnika plazmowego od powierzchni próbek i prędkością przesuwu palnika. Oznaczenia badanych warstw natryskiwanych na podłoża piaskowane, mają na końcu literę s. Zmienne parametry natryskiwania zamieszczono w tabeli I dla powłok oznaczonych w identyczny sposób. Przykładową mikrostrukturę natryskanej powłoki pokazano na rysunku 4.

Tablica I. Zmienne parametry natryskiwania oraz oznaczenia warstw TiO₂ natryskanych plazmowo z zawiesin na podłoża stalowe
Table I. Variables spray parameters and sample code of the TiO₂ coatings manufactured by suspension plasma spraying

Oznaczenie próbki	Odległość natryskiwania [mm]	Prędkość przesuwu palnika [mm/s]	Maksymalna wartość temperatury na powierzchni [°C]
TiO ₂ -1 TiO ₂ -1s	40	300	641
TiO ₂ -2 TiO ₂ -2s	40	400	570
TiO ₂ -3 TiO ₂ -3s	50	300	607
TiO ₂ -4 TiO ₂ -4s	50	400	505
TiO ₂ -5 TiO ₂ -5s	60	300	509
TiO ₂ -6 TiO ₂ -6s	60	400	392



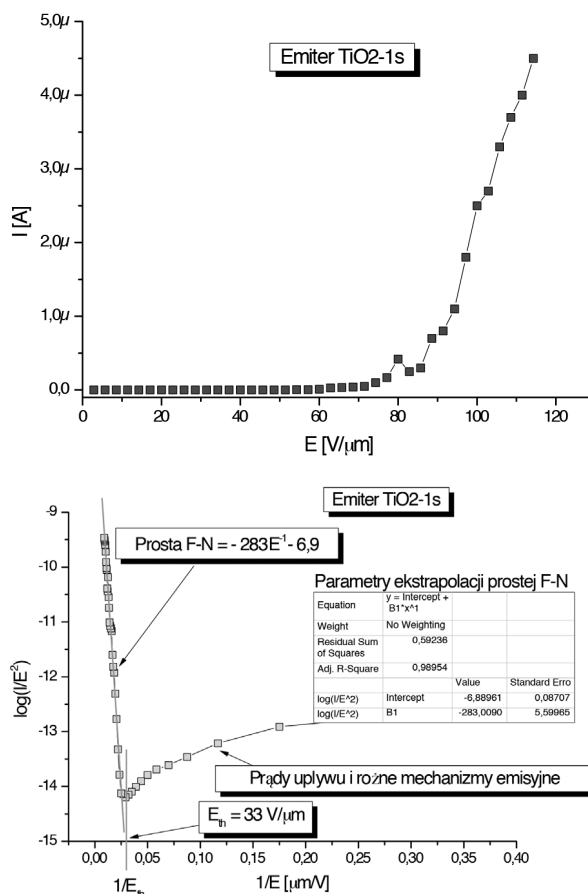
Rys. 4. Mikrostruktura powłoki TiO₂ natryskanej plazmowo z zawiesin: powierzchnia powłoki (a) oraz przekrój poprzeczny (b), SEM (elektrony wtórne)

Fig. 4. Microstructure of TiO₂ coating sprayed by SPS: coating's surface (a) and the cross section (b), SEM (secondary electrons)

Charakterystyki emisyjne $I = f(E)$

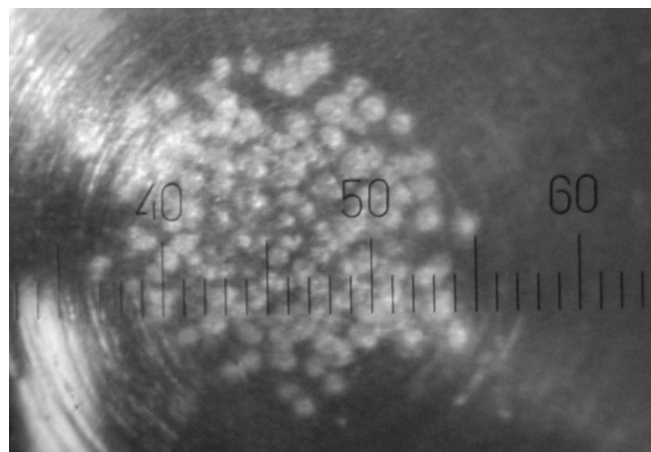
Przykładową charakterystykę emisyjną $I = f(E)$ i sporządzony na jej podstawie wykres F-N pokazano na rysunku 5. Na wykresie F-N zaznaczono charakterystyczne zakresy natężeń pola elektrycznego: niskie gdzie przeważają prądy

upływu układu pomiarowego i wysokie gdzie przeważają prądy emisji polowej. Zakres natężeń wysokich pól elektrycznych (emisji polowej) jest od dołu ograniczony natężeniem krytycznego pola elektrycznego E_{th} (threshold field), powyżej którego zaczyna się przewaga emisji polowej i możliwe jest wykreślenie prostej F-N. Parametry prostej: nachylenie i rzędna stanowią podstawę do wyliczenia wartości współczynników wzmocnienia pola elektrycznego β i powierzchni emisyjnej a . Parametry emisyjne wszystkich emiterów zestawiono w tabeli II. Dla wszystkich obliczeń przyjęto pracę wyjścia rutylu (TiO₂) równą $\phi = 4,2$ eV [12].



Rys. 5. Charakterystyka emisyjna $I=f(E)$ emitera TiO₂-1s i odpowiadający jej wykres F-N. Zaznaczono charakterystyczne elementy wykresu w zakresie niskich i wysokich natężeń pola elektrycznego i parametry aproksymacji prostej F-N

Fig. 5. Emission characteristic $I=f(E)$ and corresponding F-N plot for TiO₂-1s emitter. Indicated are specific parts of the F-N plot in low and high electric field regimes and extrapolating parameters of the F-N plot



Rys. 6. Ślady poemisyjne na powierzchni anody (mikroskop optyczny)
Fig. 6. After-emission traces on the anode surface (optical microscope)

Tablica II. Parametry emisyjne* badanych katod polowych z powłok TiO₂ natrykiwanego techniką SPS
Table II. Emission parameters examined field cathodes from TiO₂ coatings sprayed by SPS method

Emitter	E _{th} [V/μm]	β	α [cm ²]	Uwagi
TiO ₂ -1s	33	90	4 · 10 ⁻¹¹	Stabilna emisja bez śladów na anodzie
TiO ₂ -2s	26	142	1 · 10 ⁻¹¹	Stabilna emisja bez śladów na anodzie
TiO ₂ -3s	19	243	5 · 10 ⁻¹³	Niestabilna emisja bez śladów na anodzie
TiO ₂ -4s	40	β ₁ =33, β ₂ =147	α ₁ =25 !? α ₂ =1,3 · 10 ⁻¹¹	Stabilna emisja bez śladów na anodzie. Niejasna sytuacja w początkowej fazie emisji
TiO ₂ -5s	31	90	5 · 10 ⁻⁹	Niestabilna emisja bez śladów na anodzie. Duże prądy
TiO ₂ -6s	17,2	150	1,2 · 10 ⁻¹¹	Niestabilna emisja bez śladów na anodzie
TiO ₂ -1	30	91	6 · 10 ⁻¹⁰	Niestabilna emisja ślady na anodzie
TiO ₂ -2	33	108	7 · 10 ⁻¹¹	Niestabilna emisja ślady na anodzie
TiO ₂ -3	26	133	1 · 10 ⁻¹⁰	Niestabilna emisja ślady na anodzie
TiO ₂ -4	12	291	1 · 10 ⁻¹⁰	Stabilna emisja bez śladów na anodzie
TiO ₂ -5	8,3	275	3 · 10 ⁻⁷	Niestabilna emisja bez śladów na anodzie Bardzo duże prądy
TiO ₂ -6	46	47	5 · 10 ⁻⁷	Niestabilna emisja Ślady na anodzie Duże prądy

*E_{th} – krytyczne natężenie pola elektrycznego, β – współczynnik wzmocnienia pola elektrycznego, α – powierzchnia emisyjna.

Podsumowanie

Porównując stabilność emisyjną warstw emiterów na podłożach poddanych obróbce strumieniowo-ściernej i toczonych, wyraźnie widać generalnie lepszą stabilność emiterów na podłożach poddanych obróbce strumieniowo-ściernej. Rozwinięta powierzchnia podłoża zwiększa przyczepność natrykiwanych warstw i stwarza lepsze warunki odprowadzania ciepła z ognisk emisyjnych. Dobrze znane jest zjawisko przegrzewania się okolic tych ognisk, aż do stopienia włącznie, na skutek olbrzymich gęstości prądów w tych ogniskach [13,14]. Wystarczy porównać wielkości powierzchni emisyjnych aby zrozumieć istotę tego problemu. Prawie wszystkie emitery na podłożach toczonych były niestabilne emisyjnie co objawiało się częstymi skokami prądów emisji (zaniki, gwałtowne narosty). Po zakończeniu pomiarów, sprawdzano jakość powierzchni anody. Powierzchnia anody po pomiarach emiterów na tocznym podłożu wykazywała obecność "śladów poemisyjnych" (rys. 6).

Ślady poemisyjne są skutkiem przeniesienia drobin/mikro-kropli materiału emitera na anodę i lokalnego wzmocnienia pola elektrycznego na takich wypukłościach. Trajektorie elektronów emitowanych z katody mają wówczas tendencję ogniskowania się na nich powodując ich przegrzanie i odparowanie. W grupie emiterów na toczonych podłożach, korzystnie wyróżniały się emitery TiO₂-4 i TiO₂-5: na anodzie brak śladów poemisyjnych i największe współczynniki wzmocnienia pola elektrycznego: β około trzystu! Wskazuje to na możliwość optymalizacji parametrów procesu natrykiwania (patrz tabela 1) tak by uniknąć dekompozycji katod w trakcie emisji polowej. Pod względem wartości krytycznych natężeń pola elektrycznego E_{th} i współczynników wzmocnienia pola elektrycznego β badane emitery plasują się w rzędzie emiterów na bazie warstw nanodiamentowych i diamentopodobnych [15]. Bardzo korzystnie wyróżniają

się pod względem wydajności prądowej. Praktycznie wszystkie emitery osiągnęły poziomy emisji rzędu mikroamperów z powierzchni ekstrakcyjnej (w cieniu wierzchołka anody) łąmka milimetra kwadratowego. Porównanie wykresów F-N w okolicy zainicjowania emisji polowej (E_{th}) ujawnia, że niektóre emitery wykazują ostre przejście w stan emisji polowej podczas gdy inne przechodzą w ten stan stopniowo: mniej lub bardziej płynnie. W tym pierwszym wypadku ogniska emisyjne mają jednorodny charakter: ścieżki/kanały przewodzące są utworzone ze struktur jednorodnych wymiarowo na ich zakończeniach tuż przy powierzchni granicznej katoda-próżnia. W wypadku drugim, ogniska emisyjne zlokalizowane są na mikrostrukturach niejednorodnych wymiarowo (mających pewien rozrzut statystyczny wymiarów) co powoduje stopniowe ich włączanie się do procesu emisyjnego w miarę gdy kolejno na ich krawędziach pole elektryczne osiąga wartość progową [16]. Uzyskane rezultaty badań emisji polowej z warstw dwutlenku tytanu na podłożach stalowych toczonych i poddanych obróbce strumieniowo ścierniej są obiecujące. Okazało się, że metodą natryskiwania plazmowego z zawiesiny możliwe jest wytworzenie emisyjnie stabilnych, działających przy umiarkowanie wysokich natężeniach pola elektrycznego i wydajnych prądowo emiterów polowych.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Emitery polowe elektronowe natryskiwane z zawiesin mogą być emisyjnie stabilne, wydajne prądowo i działać przy umiarkowanie wysokich natężeniach pola elektrycznego.
2. Emitery natryskane na powierzchnie poddane wcześniej obróbce strumieniowo-ścierniej charakteryzują się lepszą stabilnością.

Literatura

- [1] PAWŁOWSKI L., Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 4318-4328.
- [2] KOZERSKI S., ŁATKA L., Natryskiwanie plazmowe z zawiesin, perspektywy rozwoju oraz przykłady zastosowań, *Nowoczesne zastosowania technologii spawalniczych: III Sympozjum Katedr i Zakładów Spawalnictwa, Brenna, 17-18 czerwca 2014/ pod red. Artura Czupryńskiego, Gliwice: Komisja Odlewnictwa PANm 2014, 11-20.*
- [3] TOMASZEK R., NITSCH K., PAWŁOWSKI L., ZNAMIROWSKI Z., BRYLAK M., Impedance spectroscopy of suspension plasma sprayed titania coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 1930-1934.
- [4] CZARCZYŃSKI W., ZNAMIROWSKI Z., Field electron emission experiments with plasma sprayed layers, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 4422-4427.
- [5] CZARCZYŃSKI W., *Mikroelektronika próżniowa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
- [6] FOWLER R.H., NORDHEIM L.W., Electron emission in intense electric fields, *Proceedings of the Royal Society A*, 119 (1928) 173-181.
- [7] NORDHEIM L.W., The effect of the image force on the emission and reflection of electrons by metals, *Proceedings of the Royal Society A*, 121 (1928) 626-639.
- [8] IKUNO T., HONDA S., FURATA H., AOKI K., HIRAO T., OURA K., KATAYAMA M., Correlation between field electron emission and structural properties in randomly and vertically oriented carbon nanotube films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (4A) (2005) 1655-1660.
- [9] WATCHAROTONEA S., RUOFFA R.S., READB F.H., Possibilities for graphene for field emission: modeling studies using the BEM, *Physics Procedia* 1 (2008) 71-75.
- [10] FORBES R.G., Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanisms, *Solid-State Electronics* 45 (2001) 779-808.
- [11] DING M.Q., GRUEN D.M., KRAUSS A.R., AUCIELLO O., CORRIGAN T.D., CHANG R.P.H., Studies of field emission from bias-grown diamond films, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17 2 (1999) 705-709.
- [12] IMANISHI A., TSUJI E., NAKATO Y., Dependence of the Work Function of TiO₂ (Rutile) on Crystal Faces, Studied by a Scanning Auger Microprobe, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 2128-2132.
- [13] INOMOTO H., HATTA A., KAWABATA K., KATODA T., HIRAKI A., Electron field emission from diamond-like carbon films after dielectric breakdown and from diamond films after the activation process, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1209-1212.
- [14] LEE K.-R., EUN K.Y., LEE S., JEON D.-R., Field emission behavior of (nitrogen incorporated) diamond-like carbon films, *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 171-175.
- [15] XU N.S., EJAZ HUQ S., Novel cold cathode materials and applications, *Materials Science and Engineering R* 48 (2005) 47-189.
- [16] STARYGA E., FABISIAK K., DŁUŻNIEWSKI M., ZNAMIROWSKI Z., Wpływ struktury warstwy diamentowej na emisję elektronów z układu warstwa diamentowa/krzem, *Elektronika* 8 (2011) 21-23.