

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И МИКРОТОПОГРАФИЯ ГРАНИЦ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНОЙ ФАЗ В ВОЛЬФРАМЕ

А.С.Бакай, И.М.Михайловский, Е.В.Саданов, О.А.Великодная, Т.И.Мазилова

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

310108 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 1 сентября 1997 г.

Исследовалась на атомном уровне морфология поверхности раздела кристаллической и аморфной фаз в вольфраме. Установлена высокая степень локализации нарушений и некогерентность межфазных границ. Обнаружен эффект сопряжения плотноупакованных кристаллографических плоскостей и параллельных плоскостей в приграничной области.

PACS: 61.16.Fk, 68.35.-p

Особые физические свойства нанокристаллических и кристалло-аморфных материалов связаны с наличием в них развитой поверхности границ раздела. В частности, процессы, проходящие на границе раздела кристаллической и аморфной фаз, в существенной мере определяют кристаллизацию аморфной фазы (см., например, [1, 2]). Однако такие границы из-за специфических трудностей исследования неупорядоченных систем высокоразрешающими дифракционными методами остаются практически неизученными. В настоящей работе на атомном уровне получена экспериментальная информация об атомном строении и микротопографии границ аморфной и кристаллической фаз в кристалло-аморфном материале.

Эксперименты проводились в двухкамерном полевом ионном микроскопе с охлаждением образцов до температуры жидкого водорода. В качестве изображающего газа использовался гелий при давлении $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. Давление остаточных активных газов в рабочей камере микроскопа составляло $10^{-5} - 10^{-7}$ Па. После установки в микроскоп игольчатых вольфрамовых образцов производилась полировка поверхности низкотемпературным полевым испарением [3] до формирования атомногладкой полусферической вершины с радиусом кривизны в интервале 15 – 50 нм. Аморфизация микрокристаллов осуществлялась непосредственно в микроскопе путем сверхбыстрой закалки из жидкой фазы [4]. Для локального оплавления вершины игольчатых образцов на них подавались импульсы напряжения амплитудой 5 – 30 кВ. Длительность импульсов на уровне половины амплитуды составляла 40 – 50 нс, время спада напряжения – 10 нс. Амплитуда напряжения изменялась в зависимости от радиуса кривизны таким образом, чтобы напряженность электрического поля на 15 – 25% превышала пороговую напряженность низкотемпературного (безактивационного) испарения – $5.7 \cdot 10^8$ В/см. Возникающие при этом пондеромоторные силы существенно превышали предельную теоретическую прочность материала [3]. Разрушение вершины образцов, как показали наблюдения в полевом микроскопе – масанализаторе [5], инициирует взрывное испарение в виде 2-х – 4-хкратно ионизированных атомов. Протекание ионного тока плотностью $(2 - 5) \cdot 10^6$ А/см² у вершины образцов сопровождается вакуумным пробоем. В результате происходит оплавление вершины острия и увеличение его радиуса на порядок и более. Оценки

времени охлаждения вершины конического острия показывают, что из-за возникновения больших градиентов температуры оно не превышает существенно время спада импульса напряжения. Соответственно скорость охлаждения может достигать значений $10^{10} - 10^{11}$ град/с, что существенно превосходит скорости закалки при стабилизации аморфного состояния в макроскопических объемах [6]. Вакуумный пробой сопровождается интенсивным массопереносом между электродами, связанным с образованием катодных и анодных факелов [7]. Вследствие этого происходит микролегирование поверхностных слоев, которое также может способствовать стабилизации аморфного состояния.

В результате импульсного оплавления и сверхбыстрой закалки часть игольчатых образцов переходила в аморфное или аморфно-кристаллическое состояния. Большая часть образцов (свыше 90%) сохраняла кристаллическое строение. Возможность одновременного наблюдения кристаллической и аморфной фаз позволяет с высокой точностью (до 2 – 5%) определять увеличение на изображении, что снимает трудности интерпретации полевых эмиссионных изображений аморфных металлов, обсуждавшиеся в работе [8].

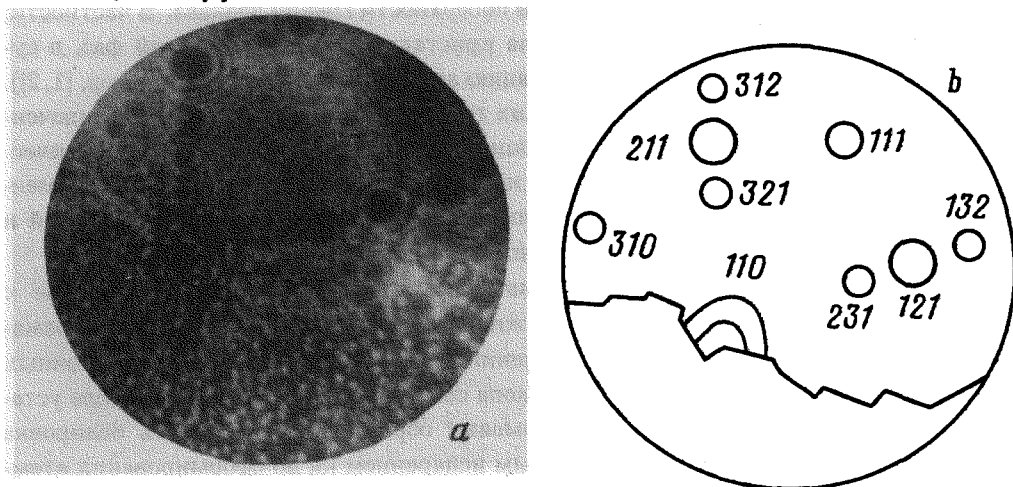


Рис.1. Полевое ионно-микроскопическое изображение (а) и стереопроекция (б) кристалло-аморфного вольфрамового образца

На рис.1 приведено ионно-микроскопическое изображение поверхности кристалло-аморфного игольчатого образца, сформированного импульсной высокополевой обработкой. Изображения аморфной фазы характеризуются практически полным отсутствием регулярности расположения атомов в поверхностном слое. Отмечается также понижение концентрации поверхностных атомов, вносящих вклад в формирование ионно-микроскопических изображений аморфных сплавов металл – неметаллоид [8, 9].

Анализ морфологии границ по серии микрофотографий, полученных в процессе полевого испарения на глубину порядка 10^2 нм, показал, что границы на микроскопическом уровне являются шероховатыми. Наблюдаются микровыступы высотой 1 – 5 нм и шириной 2 – 15 нм (рис.1). В ряде образцов на межфазных границах наблюдались атомногладкие планарные участки, окруженные, как правило, микро-

шероховатыми областями. Площадь атомногладких островков лежит в сравнительно широких пределах: $10 - 10^2 \text{ нм}^2$.

Обращает на себя внимание исключительно малая ширина межфазной границы. Регулярность расположения атомов в кристаллической фазе сохраняется вплоть до границы фаз. Конфигурация концентрических атомных ступенек соответствует компьютерным изображениям идеальных монокристаллов, полученным в рамках геометрической модели [3]. Это свидетельствует о некогерентности границы кристаллической и аморфной фаз. При когерентном сопряжении следовало бы ожидать существования переходного слоя и наличия локальных искажений кристаллической решетки в приграничной области. Заметим, что искажения атомных параллоскостей в областях когерентного сопряжения с аморфным окружением наблюдались как при помощи высокоразрешающей электронной микроскопии [10], так и низкотемпературной полевой ионной микроскопии [1, 11].

Смещения атомов определялись по локальной деформации на границе концентрических атомных ступенек на плотноупакованных атомных гранях с помощью метода непрямого увеличения [12]. Неупругие смещения величиной до $5 \cdot 10^{-2} \text{ нм}$ наблюдались лишь в области ядра межфазной границы шириной до одного параметра решетки. При этом не изменялся характерный для ОЦК решетки рисунок расположения приграничных полюсов и атомных ступенек плотноупакованных граней.

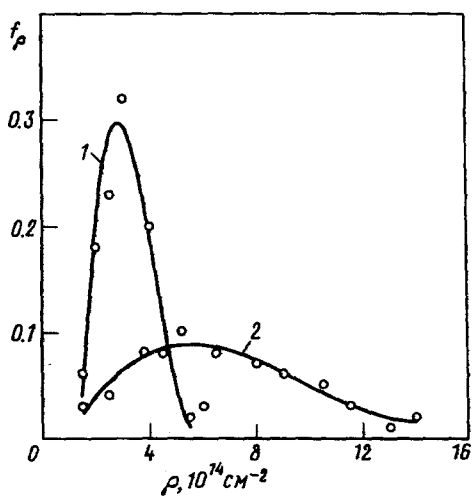


Рис.2. Распределение локальных концентраций поверхностных атомов в аморфной (1) и кристаллической (2) фазах

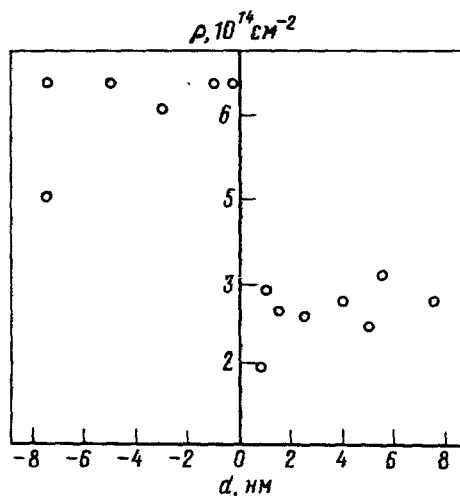


Рис.3. Зависимость поверхностной плотности изображаемых атомов от расстояния d до границы. Отрицательные значения d соответствуют кристаллической фазе

Для количественного определения ширины межфазной границы можно воспользоваться эффектом изменения при аморфизации толщины изображаемого поверхностного слоя, ионного изображения. На рис.2 приведены распределения по локальным концентрациям поверхностных атомов в аморфной (кривая 1) и кристаллической (кривая 2) фазах. Отношение полуширин распределения для кристаллической и аморфной фаз равно 2.8. Средняя плотность изображаемых атомов в кристалли-

ческом состоянии в 2.2 раза превышает соответствующую величину в аморфном состоянии. Это подтверждает сделанный в работе [8] вывод о сравнительной узости поверхностного атомного слоя в аморфной фазе, участвующего в формировании полевого эмиссионного изображения. На рис.3 приведена зависимость средней поверхностной плотности атомов от расстояния d до границы. Отрицательные значения относятся к кристаллической фазе. Наблюдается практически скачкообразное изменение поверхностной плотности на участке шириной 0.3 – 0.4 нм. Таким образом, ширина границы раздела кристаллической и аморфной фаз может быть принята равной одному параметру решетки, что существенно ниже ширины межкусталлитных границ [13].

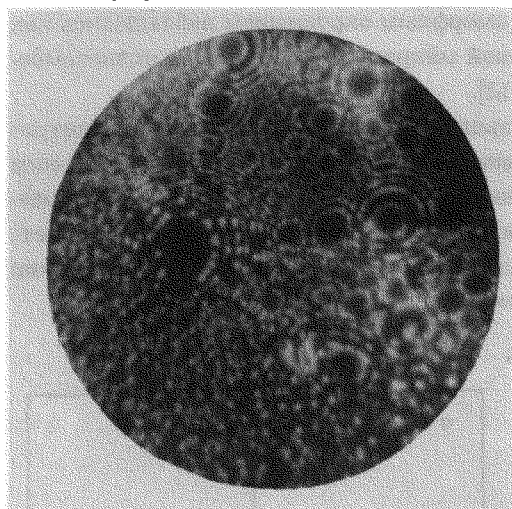


Рис.4. Участок ориентационного соответствия кристаллографической плоскости (110) и соответствующей параллельности в аморфной фазе

В тех случаях, когда кристаллографические плоскости с низкими индексами Миллера пересекали межфазную границу под углом, близким к прямому, в приграничном слое аморфной фазы наблюдались микрообласти, в которых атомы образовывали плотноупакованные планарные группы – параллельности (рис.4). Аналогичные параллельности наблюдались ранее методами электронной [10] и полевой ионной [11] микроскопии в объемных областях металлических стекол. В отличие от плоскостей в кристаллической фазе, параллельности характеризовались наличием малых смещений атомов. Наличие изображения атомов внутри полукруглой ступеньки в аморфной фазе, в соответствии с геометрической моделью формирования полевых ионных изображений [3, 14], свидетельствует о смещении атомов по нормали к параллельности. Величина смещения Δh пропорциональна разности расстояний анализируемого атома до полюса параллельности и радиуса ступеньки r : $\Delta h = r\Delta r/R$, где R – радиус кривизны поверхности образца. Результаты расчетов атомных смещений Δh , проведенных на основании анализа серии ионно-микроскопических изображений, представлены на рис.5. Смещения Δh можно рассматривать как меру нарушения планарности расположения атомов в параллельностях на приграничных участках аморфной фазы.

Полевое испарение образцов обычно выявляло неоднородности строения межфазных границ. На рис.4 приведено ионно-микроскопическое изображение участка межфазной границы, содержащей выход полюса [110]. Полукруглая атомная ступенька

на грани (110) кристалла сопрягается на межфазной границе с параллельностью в аморфной фазе. Отсутствие регистрируемых ионно-микроскопически изломов атомных ступенек на границе указывает на высокую степень ориентационного соответствия сопрягающихся кристаллографических плоскостей и параллельностей. Оценки метода непрямого увеличения показывают, что взаимное смещение плоскостей и параллельностей не превышает $2 \cdot 10^{-2}$ нм. Чередование несопряженных участков и областей ориентационного соответствия плотноупакованных плоскостей и параллельностей (рис.4) обычно сохранялось при полевом испарении образца на глубину $10^2 - 10^4$ нм.

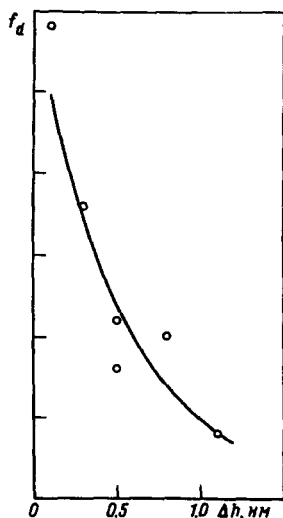


Рис.5. Распределение субатомных смещений Δh в приграничных плотноупакованных плоскостях

Таким образом, в данной работе с помощью высокоразрешающих методов полевой ионной микроскопии установлена некогерентность и атомная резкость границы аморфной и кристаллической фаз. Обнаружена структурная и микротопографическая неоднородность строения границ. Несопряженные участки границ чередуются с областями ориентационного соответствия плотноупакованных кристаллографических плоскостей и параллельностей в аморфной фазе.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий: Фондов фундаментальных исследований (проект 2.3/933) и Государственных научно-технических программ (проекты 5.42.06/040 и 7.02.05/093).

1. A.S.Bakai, in: *Glassy Metals III*, Eds. H.Beck and H.-J.Guntherodt, Heidelberg: Springer, 1994.
2. X.Y.Tong, B.Z.Ding, H.G.Giang et al., *J. Appl. Phys.* **75**, 654 (1994).
3. Э.В.Мюллер, Т.Т.Цонг, *Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и полевое испарение*, М.: Наука, 1980. (E.W.Muller and T.T.Tsong, *Field ion microscopy, field ionization and field evaporation*, Pergamon Press, 1978).
4. С.Э.Зайцев, А.Л.Суворов, Препринт ИТЭФ N 154, М.: ЦНИИ атоминформ, 1987.
5. И.М.Михайловский, В.А.Ксенофонов, Е.В.Саданов и др., *Письма в ЖЭТФ* **57**, 39 (1993).
6. К.Судзуки, Х.Фудзимори, К.Хасимото, *Аморфные металлы*, М.: Металлургия, 1987.

7. Г.А.Месяц, Д.И.Проскуровский, *Импульсный электрический заряд в вакууме*, М.: Наука, 1984.
8. L.Nordentoft, *Phil. Mag.* В 52, L 21 (1985).
9. A.S.Bakai, V.B.Kulko, I.M.Mikhailovskij et al., *Non-Crystalline Solids* 182, 315 (1995).
10. Y.Hirotsu, M.Uehaza, and Ueno, *J.Appl. Phys.* 59, 3081 (1986).
11. И.М.Михайловский, Л.И.Федорова, П.Я.Полтинин, *ФММ* 76, 123 (1993).
12. И.М.Михайловский, *ФТТ* 24, 3210 (1982).
13. А.Н.Орлов, В.Н.Перевезенцев, В.В.Рыбин, *Границы зерен в металлах*, М.: Металлургия, 1980.
14. М.Миллер, Г.Смит, *Зондовый анализ в автономной микроскопии. Принципы и приложения в материаловедении*, М.: Мир, 1993. (M.K.Miller, G.D.W.Smith, *Atom probe microanalysis: Principles and applications to materials problems*, Oak Ridge National Lab., 1987).