

## ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ ИЗ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Р.Р.Муллюков<sup>1)</sup>, Ю.М.Юмагузин<sup>+</sup>, В.А.Ивченко\*, Л.Р.Зубаиров

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия*

*<sup>+</sup> Башкирский государственный университет, 450074 Уфа, Россия*

*\* Институт электрофизики Уральского отделения РАН  
620049 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 21 июля 2000 г.

Исследованы образцы вольфрама, подвергнутые большим пластическим деформациям до истинной логарифмической степени  $\epsilon = 7$ . С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено снижение среднего размера микрокристаллитов до 100 нм. Исследованиями методами полевой ионной и полевой электронной эмиссий обнаружены существенные отличия в энергетических распределениях электронов субмикрокристаллического вольфрама по сравнению с крупнозернистым металлом.

PACS: 79.70.+q

Повышенный интерес в последние годы к ультрамелкозернистым материалам [1–4], к которым относятся нанокристаллические, со средним размером зерен (микрокристаллитов) около 10 нм, и субмикрокристаллические (СМК), со средним размером зерен около 100 нм, материалы (иногда для них используют общее название “нанокристаллические”), связан с тем, что физические свойства этих материалов существенно отличаются от свойств обычных крупнозернистых материалов. Это открывает новые возможности получения материалов с заранее заданными и рекордными свойствами. Значительную роль в формировании специфических свойств в ультрамелкозернистом металле играют большая доля границ зерен в его объеме и их особое, неравновесное, состояние [5]. Однако физическая природа специфического поведения таких материалов остается не до конца выясненной. Для разрешения этой проблемы представляется целесообразным исследование электронной структуры этих материалов. В то же время, эти исследования имеют и самостоятельный интерес. Изменения физических свойств нанокристаллических и СМК материалов позволяют ожидать и появления особенностей в электронной структуре этих материалов.

В работе [6] применен метод полевой электронной спектроскопии для исследования СМК металла (никеля). Обнаружены качественное и количественное изменения энергетических распределений электронов в результате формирования СМК структуры в металле. Наблюдались 2 типа распределений для различных участков эмитирующей 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.

Ультрамелкозернистые материалы получают порошковыми методами, методом шарового размола, быстрым охлаждением расплава и с помощью больших пласти-

<sup>1)</sup> e-mail: radik@anrb.ru

ческих деформаций. Последними методами [7, 8] удается получать СМК образцы, лишенные пор и загрязнений. Благодаря этой особенности такие образцы удобны для исследования физической природы ультрамелкозернистых материалов.

В данной работе с помощью больших пластических деформаций были получены образцы СМК металла и методами просвечивающей электронной микроскопии, полевой ионной и полевой электронной эмиссий исследованы особенности микро- и электронной структуры полученного металла.

В качестве исследуемого материала был выбран удобный для эмиссионных исследований тугоплавкий металл – вольфрам – чистотой 99,99%. СМК структура в нем получена с помощью больших пластических деформаций до истинной логарифмической степени  $\epsilon = 7$  методом кручения под квазигидростатическим давлением на установке типа наковальни Бриджмена. Микроструктуру СМК образца изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX [9].

Образцы, предназначенные для исследования микроструктуры в полевом ионном микроскопе, готовились из СМК вольфрама в виде игольчатых эмиттеров с радиусом кривизны при вершине  $\sim 30 - 50$  нм путем электрохимического травления. Острие приваривали к никелевой дужке. Полевой ионный микроскоп был снабжен микроканальным ионно-электронным конвертером, усиливающим яркость микрокартин поверхности в  $10^4$  раз, хладагентом служил, как правило, 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, приготовленную *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 эмитирующей части устанавливали в 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 мэВ [10]. 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  $\sim 10$  нм. 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  $800^\circ\text{C}$  в течении 20 мин с помощью тока, пропущенного через никелевую дужку.

В результате деформационной обработки вольфрама были получены СМК образцы с однородной зеренной структурой со средним размером зерен около 100 нм [9]. В остриях из СМК вольфрама, приготовленных электрохимическим травлением, такая микроструктура сохранилась.

На рис.1 приведено полевое ионное изображение поверхности СМК вольфрама с межзеренной границей. Такая микрокартина поверхности была получена в результате испарения около 106 атомных слоев относительно грани  $\{110\}$ , на них в процессе удаления 43 атомных слоев изучалось атомное строение межкристаллитных границ. Для последующего исследования методами полевой эмиссии была выбрана большеугольная граница (рис.1, указана 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 из полевых ионных микрокартин поверхности, толщина граничной поверхности (ширина границы) не более 0.6–0.8 нм. В недеформированном вольфраме ширина границы составляет 0.3–0.4 нм.

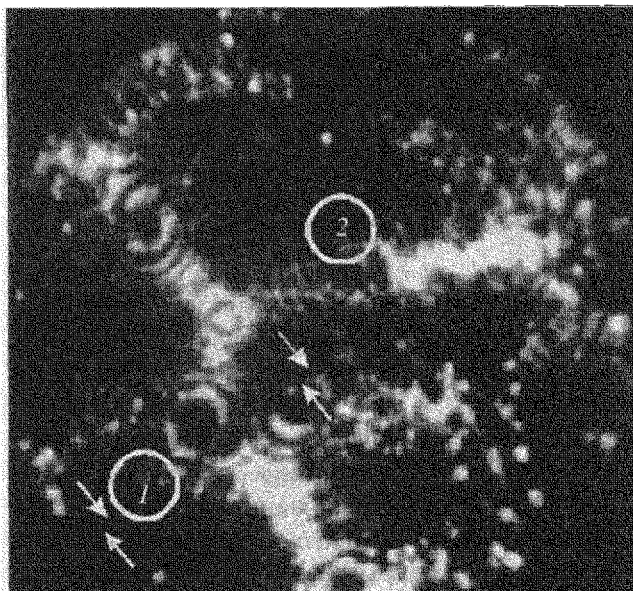


Рис.1. Полевое ионное изображение поверхности СМК W ( $V = 12.6$  кВ), с межзеренной границей (показана стрелками). Окружности 1, 2 указывают участки поверхности, для которых приведены распределения автоэлектронов по полным энергиям в полевом электронном

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 эмитирующей 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. Распределения измерили для 13 участков острия, перемещая манипулятором острие катода в двух взаимноперпендикулярных направлениях.

Получены два характерных вида энергетических распределений автоэлектронов по полным энергиям в зависимости от выбора эмиссионного участка на поверхности катода. Спектры, снятые с участка с границей зерна (рис.2а) содержат дополнитель-

ный максимум в низкоэнергетической части, который возрастает с увеличением эмиссионного напряжения.

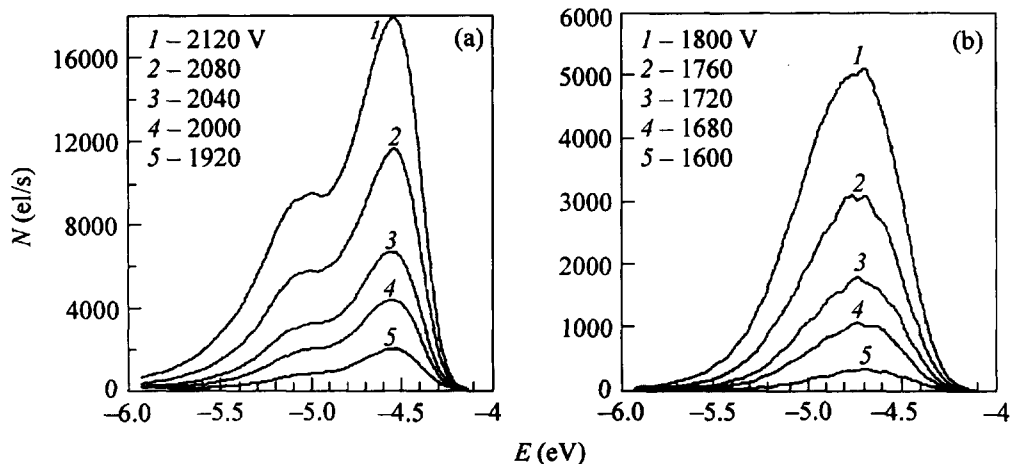


Рис.2. Распределения автоэлектронов по полным энергиям при различных эмиссионных напряжениях, полученные для двух областей эмиссионного изображения: (а) для области 1 (рис.1), содержащей границу зерен; (б) для области 2 (рис.1), для удаленных от границы зерен

Для удаленных от границы зерен участков полученные распределения по форме подобны классическому распределению (рис.2б). Однако полная ширина на полувысоте этого спектра значительно, на  $\sim 0.4$  эВ, превосходит этот параметр для классического спектра [11] и составляет  $0.58 \div 0.64$  эВ.

Как показано ранее [3, 4], отжиг СМК образцов приводит к возврату их физических свойств. Этот возврат коррелирует с возвратом микроструктуры. In-situ отжиг острия при температуре около  $800^\circ\text{C}$  в течении 20 мин привел к частичному возврату энергетического распределения эмитированных электронов (рис.3). В измерениях наблюдались только однопиковые спектры. Причем полная ширина на полувысоте после отжига уменьшилась до  $0.45 \div 0.60$  эВ.

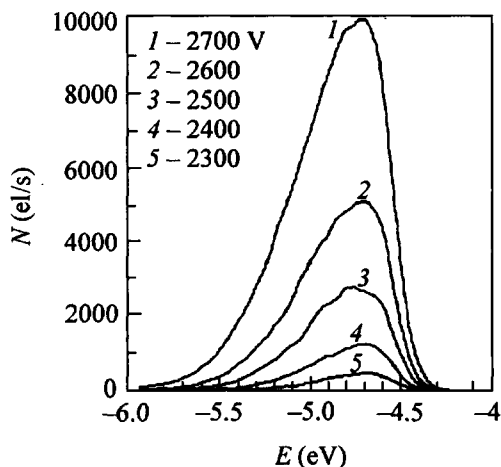


Рис.3. Распределения автоэлектронов по полным энергиям при различных автоэмиссионных напряжениях для отожженного острия при  $800^\circ\text{C}$  в вакууме

Измерения описанных выше энергетических распределений с выдержкой во времени (30 мин) при одинаковом эмиссионном напряжении не приводили к изменениям форм распределений.

Таким образом, обнаружены существенные отличия энергетических характеристик электронов, эмитированных из СМК металла, от характеристик электронов эмитированных из крупнозернистого металла. Эти изменения могут быть вызваны особенностями микроструктуры, в частности, повышенной долей границ зерен в структуре материала, находящегося в специфическом неравновесном состоянии. В [12–14] было показано, что они имеют эффективную физическую ширину около 10 нм, значительно превосходящую кристаллографическую ширину границ зерен, а атомы, находящиеся в пределах этой ширины, имеют пониженную температуру Дебая и повышенную энергию [4].

- 
1. И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, В.И.Лаповок, *Физические явления в ультрадисперсных средах*, М.: Наука, 1984.
  2. R.Birringer and H.Gleiter, in: *Encyclopedia of Materials, Sci. and Eng.*, Suppl.1, Ed. R.W.Cahn, Pergamon Press, 1988.
  3. R.Z.Valiev, A.V.Korzniakov, and R.R.Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.* **A168**, 141 (1993).
  4. R.R.Mulyukov and M.D.Starostenkov, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* **13**, 301 (2000).
  5. О.А.Кайбышев, Р.З.Валиев, *Границы зерен и свойства металлов*, М.: Металлургия, 1987.
  6. Л.Р.Зубаиров, Е.А.Литвинов, Р.Р.Мулюков и др., *Доклады Академии Наук России*, **372**, 319 (2000).
  7. Н.А.Смирнова, В.И.Левит, В.П.Пилюгин и др., *ФММ* **61**, 1170 (1986).
  8. Н.А.Ахмадеев, Р.З.Валиев, В.И.Копылов, Р.Р.Мулюков, *Изв. РАН, Металлы* №5, 96 (1992).
  9. Р.Р.Мулюков, Н.И.Носкова, Л.Р.Зубаиров, в печати.
  10. Р.З.Бахтизин, В.М.Лобанов, Ю.М.Юмагузин, *Приборы и техника эксперимента* №4, 247 (1987).
  11. А.Модинос, *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.
  12. R.Z.Valiev, R.R.Mulyukov, and V.V.Ovchinnikov, *Philosophical Magazine Letters* **62**, 253 (1990).
  13. R.Z.Valiev, R.R.Mulyukov, V.V.Ovchinnikov, and V.A.Shabashov, *Scr. Met. et Mat.* **25**, 2717 (1991).
  14. Р.Р.Мулюков, *Металловедение и термическая обработка металлов* №8, 34 (1998).