

Полевая эмиссионная микроскопия кластерной и субкластерной структуры объемного металлического стекла Zr–Ti–Cu–Ni–Be

А. С. Бакай, И. М. Михайловский, Т. И. Мазилова

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: bakai@kipt.kharkov.ua*

Н. Вандерка

Hahn-Meitner Institut, Glienickersrasse 100, D-14109 Berlin, Bundesrepublik Deutschland

Статья поступила в редакцию 7 февраля 2002 г.

Методами высокоразрешающей полевой эмиссионной микроскопии исследована кластерная структура объемного металлического стекла Zr–Ti–Cu–Ni–Be. Выявлены внутренние границы раздела, плотность которых составляет $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$, а ширина приблизительно равна 1 нм. Показано, что энергия связи атомов на межкластерных границах на 0,13–0,43 эВ ниже, чем в объеме кластера. Обнаружены субкластерные неоднородности строения объемного аморфного сплава с характерным масштабом ближнего упорядочения 1,5–3 нм, свидетельствующие о множественности ближнего порядка в стеклообразующих расплавах.

Методами високороздільної емісійної польової мікроскопії досліджено кластерну структуру об'ємного металевого скла Zr–Ti–Cu–Ni–Be. Виявлено внутрішні межі поділу, густина яких складає $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$, а ширина приблизно дорівнює 1 нм. Показано, що енергія зв'язку атомів на міжкластерних межах на 0,13–0,43 еВ менша, ніж в об'ємі кластера. Виявлено субкластерні неоднорідності будови об'ємного аморфного сплаву з характерним масштабом ближнього упорядкування 1,5–3 нм, що свідчить про множинність ближнього порядку в склоутворюючих розплавах.

PACS: 61.16.–d, 61.16.Fk, 66.30.Ny

Введение

Вопрос о структуре и структурных дефектах металлических стекол все еще широко обсуждается в литературе. При интерпретации экспериментальных данных по строению и свойствам металлических стекол обычно используются две наиболее разработанные модели структуры — модель случайных плотных упаковок сфер [1] и поликластерная модель [2,3]. Важное различие этих моделей заключается в следующем. В модели случайных плотно упакованных сфер предполагается наличие однородного топологического и композиционного беспорядка, причем численное моделирование указывает на неустойчивость как

точечных, так и протяженных дефектов в этих структурах. Поликластерные структуры образованы локально регулярными некристаллическими кластерами, причем межкластерные границы устойчивы, они содержат совпадающие и несовпадающие узлы, как и большеугловые межкристаллитные границы [4]. Согласно полученным в [2,3] оценкам, средняя энергия связи атомов в граничных слоях по порядку величины на 0,1 эВ ниже, чем в теле кластера.

Вопрос о существовании внутренних границ раздела в металлических стеклах имеет важное значение потому, что именно эти дефекты определяют механические свойства, низкотемператур-

ные аномалии теплоемкости и теплопроводности, кинетику диффузии и кристаллизации металлических стекол. В ряде предшествующих работ [5–7] методами полевой эмиссионной микроскопии обнаружены внутренние границы раздела в быстрозакаленных аморфных сплавах типа металл–металл и металл–металлоид, причем характерные размеры кластеров оказались порядка 10 нм. В быстрозакаленных аморфных сплавах были обнаружены структурные неоднородности субкластерных размеров, 1–2 нм, которые идентифицированы как паракристаллитные области промежуточного упорядочения [3,6,8].

Особый интерес представляет обнаружение и исследование внутренних границ раздела в объемных сплавах [9,10], которые получают при медленном охлаждении многокомпонентных расплавов. При сравнительно однородном композиционном и топологическом беспорядке можно ожидать, что получаемые медленным охлаждением объемные сплавы менее дефектны, и что характерные размеры кластеров в них намного больше, чем в быстрозакаленных сплавах. Если же размеры кластеров в объемном стекле и в быстрозакаленном сплаве оказываются сравнимыми, это означает, что расплавы являются заметно неоднородными, эти неоднородности сохраняются при стекловании, независимо от скорости охлаждения, и их масштабы не сильно зависят от состава расплава. Внутренние поверхности раздела в сильно разупорядоченных системах к настоящему времени экспериментально не изучены прежде всего из-за сложностей в расшифровке микродифрактограмм. В настоящей работе высокоразрешающие методы комбинированной полевой эмиссионной микроскопии [7,11] применены для исследования внутренних границ раздела в объемном аморфном сплаве $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$.

Методика эксперимента

Исследовали ножевидные и осесимметричные острия, изготовленные электрохимическим травлением из аморфных фольг и прутков закаленного объемного аморфного сплава $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$. Сплав изготавливали индукционным плавлением чистых компонентов в левитационном устройстве в атмосфере аргона с последующей закалкой до комнатной температуры. Закалку сплава со скоростью порядка 10 К/с осуществляли путем контакта с медной поверхностью, охлаждаемой водой. Материал затем переплавляли в кварцевом тигле и заливали под давлением в медную изложницу. Получаемые прутки длиной 60 мм и диаметрами от 3 до 15 мм,

по данным рентгеноструктурного анализа, были аморфными с макроскопически однородным строением. Методом просвечивающей электронной микроскопии в сплаве было обнаружено небольшое количество первичных кристаллов с поперечными размерами порядка 10 мкм, образовавшихся в процессе закалки. Состав первичных кристаллов, имеющих орторомбическую структуру, соответствует фазе $ZrBe_2$ с небольшими добавками Ti, Cu и Ni [12]. Однако при анализе с помощью полевого ионного микроскопа такие кристаллиты не были обнаружены, возможно, вследствие их предпочтительного вытравливания в процессе электрохимического изготовления острийных образцов.

Из прутков алмазной фрезой вырезали столбики длиной 10–15 мм и сечением $0,2 \times 0,2$ мм. Игольчатые образцы с радиусом кривизны 10–200 нм изготавливали электрохимической полировкой при постоянном напряжении 5–15 В в 10%-м растворе хлорной кислоты в этиловом спирте. В экспериментах по анодному окислению поверхностных слоев использовали острийные образцы дополнительно дотравленные в этом же электролите при напряжении 2–3 В.

Исследования проводили в двухкамерном полевом эмиссионном (ионном и электронном) микроскопе [13]. В качестве изображающего газа использовали водород и смесь 90% гелия и 10% водорода при давлении $(4-8) \cdot 10^{-3}$ Па. В экспериментах по декорированию поверхностей раздела анодным окислением в качестве изображающего газа использовали азот при давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Поверхность образцов после установки в микроскоп очищали полевой десорбцией. Затем осуществляли формирование поверхности полевым испарением при 78 К на глубину 10–50 нм. В процессе испарения формировалась микротопография поверхности, соответствующая распределению локальных пороговых напряженностей испаряющего поля.

Для обнаружения внутренних поверхностей раздела в аморфном сплаве использовали методики полосчатого контраста ионно-микроскопических изображений ножевидных образцов [5,6], избирательного полевого травления, стимулированного активными газами [14], и декорирования границ раздела при анодном окислении поверхностных слоев. Полосы контраста формируются на эмиссионных ионно-микроскопических изображениях в области выходов на поверхность границ в результате формирования специфического микрорельефа (локализованных седлообразных углублений с отрицательной кривизной поверхнос-

ти) и соответствующих ионно-оптических эффектов. Этот метод позволяет исследовать распределение по размерам структурных неоднородностей в неосесимметричных образцах, изготовленных из тонких фольг. Методика избирательного полевого травления выявляет конфигурацию границ раздела, которые характеризуются пониженной устойчивостью к испарению, стимулированному активными газами.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полевые эмиссионные изображения ножевидных образцов толщиной порядка 10 нм характеризовались наличием ярких полос контраста, сохраняющихся в процессе полевого испарения (рис. 1). При анализе полосчатого контраста учитывалась зависимость локального линейного увеличения от угловых координат. В частности, предпочтительная ориентация полос контраста вдоль нормали к плоскости фольги, наблюдаемая на рис. 1, связана с существенным отличием локальных увеличений в плоскостях главных сечений поверхности у вершины неосесимметричных образцов. Расстояния между полосами составляют от 5 до 15 нм. Толщину испаренного слоя оценивали по изменению рабочего напряжения с точностью до 50%. В этих пределах она совпадает со средним расстоянием между полосами контраста. Изучение полосчатого контраста на границах раздела в ножевидных образцах, проведенное методами полевой ионной микроскопии тонких фольг [5,6], показало, что их происхождение обусловлено развитой сетью внутренних двумерных границ раздела в быстрозакаленных аморфных сплавах. Наличие ярких полос контраста

связано с локальными вариациями увеличения в окрестности выхода на поверхность внутренних границ раздела. Анализ полосчатого контраста и его эволюции в процессе полевого испарения показывает, что изучаемый объемный сплав $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ содержит внутренние поверхности раздела (межкластерные границы), средняя плотность которых по порядку величины равна 10^6 см^{-1} .

В процессе электрополировки острийных образцов из исследуемого сплава при пониженном напряжении (до 2 В) наблюдалось окисление острий с формированием диэлектрической поверхностной пленки. Об этом говорит тот факт, что повышение напряжения не сопровождалось плавным увеличением автоэлектронного тока, соответствующего зависимости Фаулера–Нордгейма [15]: эмиссия возрастала скачкообразно и, как правило, инициировала вакуумный пробой. Анализ состава пленок на поверхности электрополированных острий из аморфного сплава $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ методом атомного зондирования показал, что они представляют собой оксидные слои. Морфология таких поверхностных пленок характеризуется ячеистой структурой (рис. 2). Наиболее контрастно неоднородность строения пленки выявляется при использовании в качестве изображающего газа азота. Ячейки имели форму неправильных многоугольников с поперечными размерами от 2 до 15 нм, окаймленных границами с повышенным эмиссионным контрастом. Распределение ячеек по размерам в пределах ошибок определения линейных размеров (около 30%) совпадает с распределением расстояний между полосами контраста на ионно-микроскопических изображениях ножевидных образцов из аморфного сплава Zr–Ti–Cu–Ni–Be. Наблю-

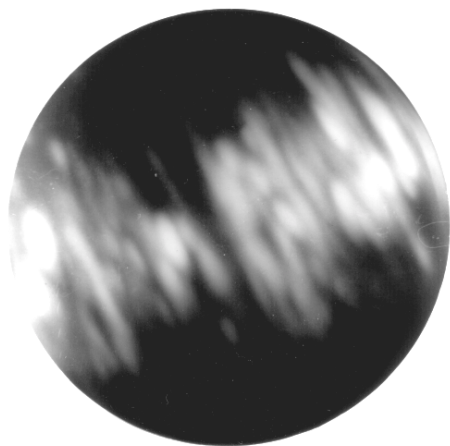


Рис. 1. Полосы контраста повышенной яркости на полевым ионно-микроскопическом изображении объемного аморфного сплава $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$.

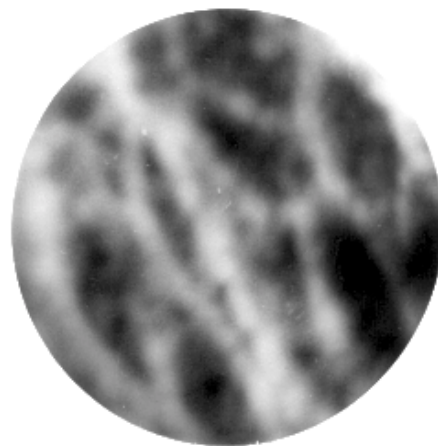


Рис. 2. Ионно-микроскопическое изображение межкластерных границ в объемном металлическом стекле, декорированных анодным окислением.

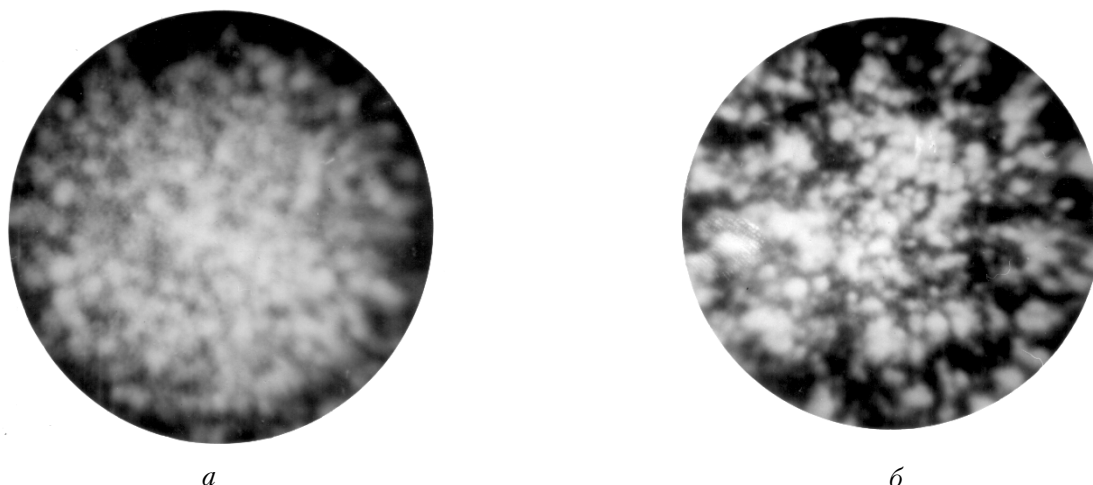


Рис. 3. Полевые ионно-микроскопические изображения поверхности объемного аморфного сплава Zr-Ti-Cu-Ni-Be, полученные в результате импульсного полевого испарения (а) и стимулированного полевого травления (б) в водороде.

даемая картина свидетельствует о том, что окисление поверхности протекает предпочтительно в местах выхода межкластерных границ на поверхность.

Типичные ионно-микроскопические изображения изготовленных из аморфных сплавов осесимметричных образцов, сформированных низкотемпературным полевым испарением в высоком вакууме, характеризуются изотропным распределением ярко эмитирующих центров, соответствующих нерегулярно распределенным поверхностным атомам [6,7]. При импульсном полевым испарении в среде активных газов со скоростью выше 1 нм/с ионное изображение аморфного сплава также представляет собой нерегулярную совокупность эмиссионных центров (рис. 3,а). При снижении скорости полевого испарения и использовании в качестве изображающего газа водорода происходит избирательное полевое травление, выявляющее структурные неоднородности строения аморфного сплава (рис. 3,б). Обнаруживаются компактные нанометровые атомные комплексы, субкластеры, окруженные областями с пониженной яркостью изображения. Высокая плотность упаковки атомов в таких комплексах проявляется, в частности, в отсутствии точечного контраста, что характерно для ионно-микроскопических изображений наиболее плотно упакованных групп атомов на поверхности исследуемых объектов [14]. Наблюдаемое снижение яркости изображения материала на периферии субкластеров указывает на уменьшение пороговых значений напряженности поля стимулированного испарения, которое сопровождается образо-

ванием наноканавок предпочтительного полевого травления. Распределение субкластеров по размерам представлено на рис. 4. Здесь виден размытый максимум в интервале значений 1,5–3 нм. Заметим, что обнаруженные ранее области промежуточного упорядочения в металлических стеклах (см. [3,8]) имеют те же размеры. Как видно, структура разделенных границами кластеров неоднородна. Кластеры состоят из субкластеров с различной степенью упорядочения атомов, о чем свидетельствует наличие избирательного полевого травления, стимулированного активными газами.

Анализ строения аморфного сплава Zr-Ti-Cu-Ni-Be с применением метода полевой эмиссионной микроскопии [11] обнаружил локальные вариации энергии испарения с характерным масштабом порядка 10 нм, свидетельствующие о наличии структурных неоднородностей. На рис. 5,б

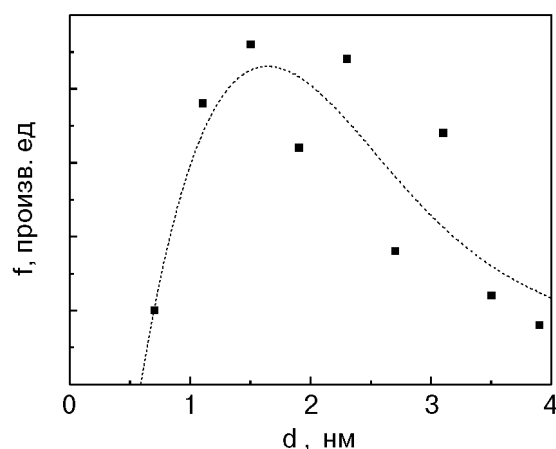


Рис. 4. Распределение субкластеров по размерам в объемном металлическом стекле.

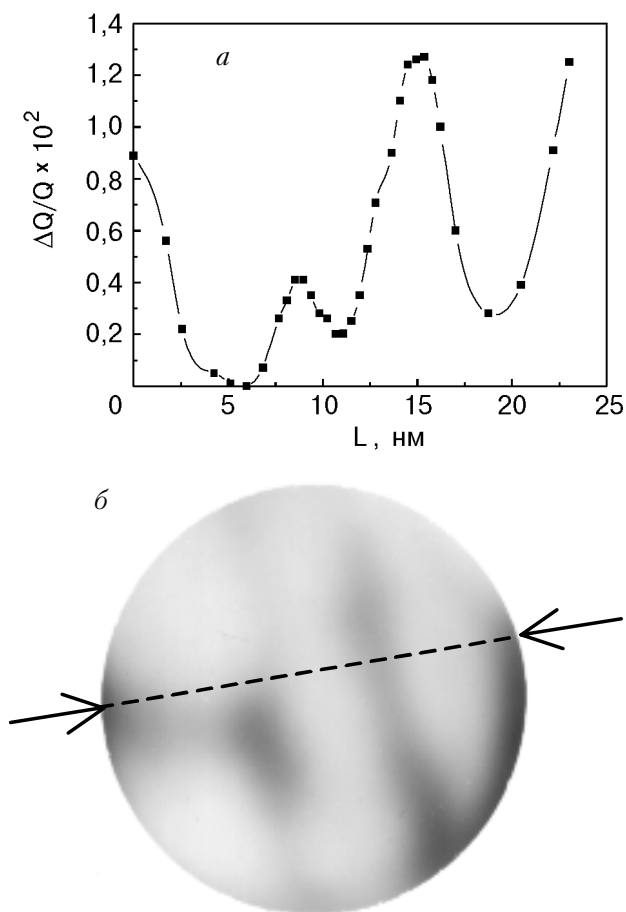


Рис. 5. Изменение энергии полевого испарения поликластерного металлического стекла (а) в сечении, отмеченном стрелками на автоэлектронном изображении этой поверхности (б).

приведено характерное автоэлектронное изображение сформированной низкотемпературным полевым испарением поверхности игольчатого образца из объемного металлического стекла $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}V_{22,5}$ с поликластерной структурой. Представляет особый интерес нахождение количественных энергетических параметров, характеризующих эти структурные неоднородности. Метод определения энергии полевого испарения Q материала по результатам исследования морфологии игольчатых образцов, сформированных низкотемпературным полевым испарением, заключается в следующем. В рамках предложенной в [14] модели полевого испарения для Q получено следующее выражение:

$$Q = (ne)^{3/2} F^{1/2}, \quad (1)$$

где n — кратность ионизации испаряемого атома, F — напряженность электрического поля безактивационного испарения, e — заряд электрона. Вариации локальной напряженности поля на по-

верхности образца, предварительно сформированной полевым испарением, при работе микроскопа в автоэлектронном режиме определяются неоднородностью распределения энергии полевого испарения. В связи с этим для расчета локальных вариаций энергии полевого испарения может быть использовано соотношение Фаулера–Нордгейма, описывающее зависимость плотности тока автоэлектронной эмиссии j от напряженности электрического поля [15]. Из соотношения Фаулера–Нордгейма непосредственно следует, что логарифмическая производная j по обратной напряженности поля в интервале $2,5 \text{ В/нм} < F < 4 \text{ В/нм}$, используемом в автоэлектронной микроскопии, в пределах 5–7% постоянна. С учетом этого обстоятельства легко показать, что

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1}{2\chi} \frac{\Delta j}{j}, \quad (2)$$

где χ — фактор полевой чувствительности автоэлектронной эмиссии, равный (17 ± 3) . При экспонировании автоэлектронного изображения на фотопленку в линейном диапазоне оптической плотности почернения величина $\Delta j/j$ может быть получена микрофотометрическим методом. На рис. 5,а приведена рассчитанная по формуле (2) кривая изменения энергии полевого испарения аморфного образца $\Delta Q/Q$ в сечении, проходящем через три кластера (рис. 5,б). В качестве исходного принимается максимальное значение энергии полевого испарения в центре одного из кластеров, изображенного на рис. 5,б. Как следует из рис. 5,а и б, минимальная энергия полевого испарения соответствует границам кластеров.

Определение абсолютного значения энергии безактивационного полевого испарения по формуле (1) затруднено из-за сложности спектра полевого испарения сплава. Анализ спектра испарения, проведенный с помощью полевого ионного микроскопа — атомного зонда, описанного в [12], показал, что бериллий, медь, титан и никель преимущественно испаряются в виде двухзарядных ионов, а цирконий — в виде 2- и 3-зарядных ионов. Среднее значение зарядности n испаряемых ионов близко к двум. Абсолютное значение напряженности поля испарения центральной части кластеров можно определить путем сравнения напряжения безактивационного испарения сплава (при 78 К) и напряжения лучшего изображения в неоне, обеспечивающего напряженность поля 35 В/нм [14]. Определенная таким методом напряженность поля испарения оказывается равной $(39 \pm 5) \text{ В/нм}$ и, соответственно, энергия полевого испарения $Q = 33 \text{ эВ}$. Снижение энергии

испарения в области межкластерных границ в исследованном закаленном аморфном сплаве Zr–Ti–Cu–Ni–Be составляло от 0,13 до 0,43 эВ. Найденные значения разности энергии связи атомов на межкластерных границах и в объеме кластера сравнимы по величине с разностью энергий связи атомов на большеугловых межкристаллитных границах и в объеме зерен металлических сплавов [4].

Заключение

С помощью ряда методов высокоразрешающей полевой эмиссионной микроскопии в объемном металлическом стекле Zr–Ti–Cu–Ni–Be обнаружены внутренние границы раздела, плотность которых составляет 10^6 см^{-1} . Поскольку подобные структуры с теми же размерами и плотностью обнаруживаются в быстрозакаленных аморфных сплавах, стеклообразующие расплавы композиционно и структурно неоднородны, эти неоднородности сохраняются в стеклах и их масштабы слабо зависят от состава и скорости охлаждения.

Атомы в межкластерных граничных слоях обладают энергией связи на 0,13–0,43 эВ ниже, чем в теле кластера. Поскольку эта величина сравнима с дефицитом энергии связи атомов в межкристаллитных границах, можно сделать вывод, что микроскопические структуры межкластерных и межкристаллитных границ сходны, несмотря на отсутствие трансляционной инвариантности некристаллической структуры кластеров.

Естественно предположить, что двухуровневые системы, ответственные за низкотемпературные аномалии теплопроводности, теплоемкости, поглощение звука и др., расположены на межкластерных границах, т.е. принадлежат двумерным протяженным дефектам. Наличие субкластерных неоднородностей структуры объемного аморфного сплава свидетельствует о множественности ближнего порядка в расплавах и означает, что характерный масштаб ближнего упорядочения составляет 1,5–3 нм.

Работа частично поддержана международными программами НАТО № SA (PST.CLG.976376)5437 и НТЦУ, проекты № 1804 и № 655.

1. P. H. Gaskell, in: *Glassy Metals II*, H.-J. Guntherodt and H. Beck (eds.), Topics in Applied Physics, Vol. 53, Springer, Berlin (1983).
2. А. С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела*, Энергоиздат, Москва (1987).

3. A. S. Bakai, in: *Glassy Metals III*, H. Beck and H.-J. Guntherodt (eds.), Springer, Heidelberg (1994), p. 209.
4. A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1995).
5. А. С. Бакай, И. М. Михайловский, П. Я. Полтинин, Л. И. Федорова, *ВАНТ, сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, вып. 3(45), 44 (1988).
6. И. М. Михайловский, Л. И. Федорова, П. Я. Полтинин, *ФММ* **76**, 123 (1993).
7. A. S. Bakai, V. V. Kyl'ko, I. M. Mikhailovskij, V. B. Rabukhin, and O. A. Velikodnaya, *J. Non-Crystalline Solids* **182**, 315 (1995).
8. Y. Hirotsu, M. Uehara, and M. Ueno, *J. Appl. Phys.* **59**, 3081 (1986).
9. А. Н. Okumura, А. Inoue, and Т. Masumoto, *Acta Metal. Mater.* **41**, 915 (1993).
10. А. Peker and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2342 (1993).
11. А. С. Бакай, Н. Вандерка, М.-П. Махт, И. М. Михайловский, Т. И. Мазилова, *Металлофизика и новейшие технологии* **20**, 58 (1998).
12. N. Wanderka, U. Czubayko, P. Schubert-Bischoff, and M.-P. Macht, *Mater. Sci. Engin.* **A270**, 44 (1999).
13. Б. Г. Лазарев, В. А. Ксенофонтов, И. М. Михайловский, О. А. Великодная, *ФНТ* **24**, 272 (1998).
14. Э. Мюллер, Т. Цонь, *Автоионная микроскопия*, Металлургия, Москва (1972).
15. А. Modinos, Field, *Thermoionic and Secondary Electron Emission*, Plenum, New York (1984).

The field emission microscopy of cluster and subcluster structures of the bulk metal glass Zr–Ti–Cu–Ni–Be

A. S. Bakai, I. M. Mikhailovskij,
T. I. Mazilova, and N. Wanderka

The high-resolution field emission microscopy technique is used to investigate the cluster structure of the bulk metallic glass Zr–Ti–Cu–Ni–Be. The measurements reveal inner boundaries whose density is 10^6 cm^{-1} , and the width is nearly 1 nm. It is found that the atoms within the boundary have the binding energy less than that within the cluster bulk by 0.13–0.43 eV. Subcluster heterogeneities of the bulk metallic glass are also revealed. The characteristic size of the subcluster heterogeneities is 1.5–3 nm. The subcluster existence shows that the melt possesses a multiple-short range order of the nanoscale correlation length.