

13

## Полевая ионная микроскопия граничной области металлических интерфейсов

© В.А. Ивченко

Уральский федеральный университет им. первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург  
Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: ivchenko@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2015 г.

На основании результатов, полученных методом полевой ионной микроскопии, проведен анализ атомного строения граничной области металлических интерфейсов после интенсивных внешних воздействий. В результате изучения атомного строения планарных дефектов в металлических материалах после радиационного и других видов внешних воздействий методами полевой ионной микроскопии, атомного зонда полевого ионного микроскопа и томографического атомного зонда установлена различная ширина их граничной области. Показано, что ширина граничной области металлических интерфейсов изменяется в зависимости от типа интенсивного внешнего воздействия и составляет 0.8–1.5 nm. Приведены экспериментальные данные об элементном составе межфазных интерфейсов ( $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ ) в металлических сплавленных компаундах и легированных сплавах ( $\text{Cu}_3\text{Au}$  (4 at.% Pt)).

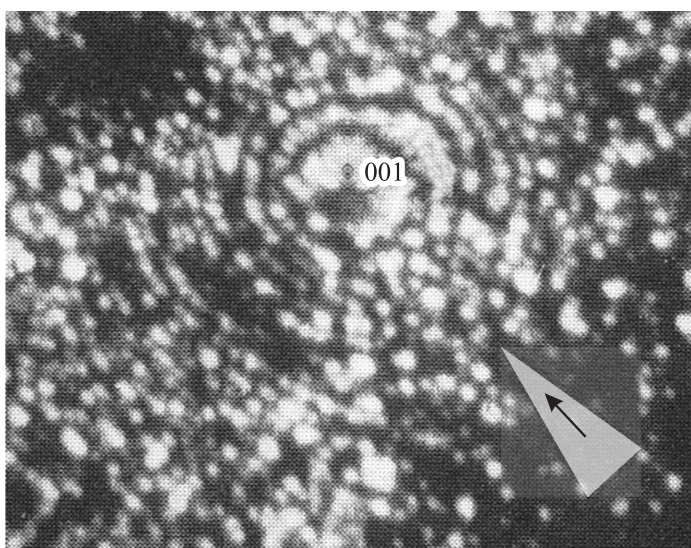
В настоящее время получают распространение такие мощные способы обработки материалов, как механическое сплавообразование, интенсивная пластическая деформация, радиационное воздействие и другие, целью которых, в частности, является создание наноструктурных состояний. Важнейшей частью таких состояний являются границы раздела. Очевидно, что в нанокристаллических материалах интерфейсы играют ключевую роль в формировании уникальных свойств.

Внутренние поверхности раздела (интерфейсы) оказывают определяющее влияние на такие важные свойства металлов и сплавов, как пластичность, прочность, хрупкость, ползучесть, коррозию и др. Процессы диффузии, пластической деформации, рекристаллизации, роста зерен и многие другие, обусловленные влиянием границ раздела, определяют их ведущую роль в формировании свойств материалов. Цель работы — изучение атомно-пространственного строения граничной области ме-

таллических интерфейсов после интенсивных внешних воздействий. Для прецизионного изучения планарных дефектов структуры кристаллов предложены методы полевой ионной микроскопии (ПИМ), атомного зонда полевого ионного микроскопа (АЗПИМ) и томографического атомного зонда полевого ионного микроскопа (ТАЗ). Потенциальные возможности ПИМ позволяют исследовать реальное строение кристаллической решетки твердых растворов на уровне отдельных атомов, работать с атомно-чистой поверхностью при криогенных температурах и в то же время анализировать атомную структуру объекта в объеме путем управляемого последовательного удаления поверхностных атомов электрическим полем. Привлечение ТАЗ для изучения строения дефектов обусловлено тем, что с его помощью можно не только различать атомы разных элементов в структуре материала (имеются в виду многофазные системы), но и реконструировать объем объекта исследования с атомно-пространственным разрешением.

Ранее [1] исследованиями границ зерен в вольфраме было показано, что полевые ионные изображения приграничных областей не являются изображениями районов аморфной структуры. Ширина же граничной области интерфейсов составляет не более двух межплоскостных расстояний. Значительное количество работ, выполненных методами ПИМ, были посвящены структуре границ зерен. В основном такие исследования проводились на чистых металлах, в частности на вольфраме [2,3]. Ряд статей посвящены изучению сегрегаций на границах зерен в разных материалах [4–6]. Но, как правило, это те материалы, которые получены не в результате интенсивных внешних воздействий.

Предназначенные для исследования образцы готовились в виде игольчатых эмиттеров с радиусом кривизны при вершине 30–50 nm из заранее обработанных путем различных внешних воздействий материалов: проволочных заготовок и штапиков методом электрохимической полировки. В частности, аттестованные для ионной имплантации полевые эмиттеры (Ir) имели атомно-гладкую поверхность вершины, близкую полусферической, приготовленную *in situ* полевым испарением поверхностных атомов. Материал  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$  был приготовлен путем механического сплавления из порошков элементов Cu и Co высокой чистоты (99.9% веса) с размером частицы приблизительно 50  $\mu\text{m}$ . Порошки обрабатывались в центробежно-планетарной мельнице в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 20 h. Соотношение стальных шаров мельницы к частицам порошка по весу составляло



**Рис. 1.** Ионный контраст межфазной границы в сплаве  $\text{Cu}_{36}\text{Au}_{3.5}\text{Pt}_{4.3}\text{Pd}_{5.3}\text{Ag}$  (стрелкой показаны контраст от разупорядоченного твердого раствора и грань (001) сверхструктуры  $L1_0$ ).

1:25. После механического сплавления порошки компактировались в таблетки сдвигом под давлением 500 МПа. Часть таблеток отжигалась при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Заготовками для будущих образцов-острий служили штапики размером приблизительно  $0.2 \times 0.2 \times 10\text{ mm}$ , которые вырезались из термообработанных таблеток путем электроискровой резки. Все исследования в АЗПИМ и ТА3 были выполнены с отношением напряжения импульса к постоянному напряжению 20% и частотой повторения импульса 775 Hz в высоком вакууме ( $10^{-8}\text{ Pa}$ ). Температура образца в течение измерения составляла от 60 до 80 K.

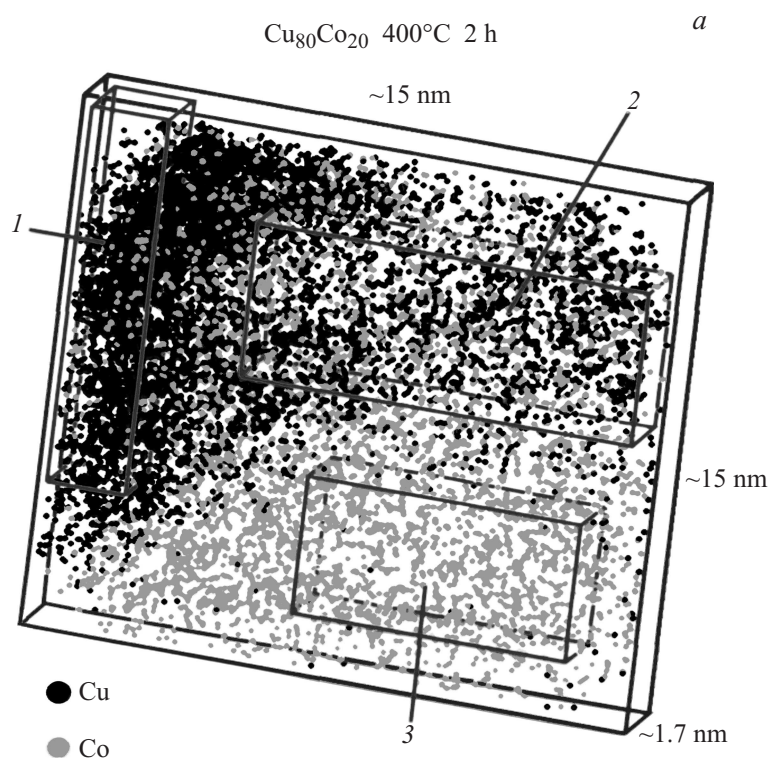
Ионный контраст граничной области межфазных интерфейсов показан на примере многокомпонентного сплава  $\text{Cu}_{36}\text{Au}_{3.5}\text{Pt}_{4.3}\text{Pd}_{5.3}\text{Ag}$  (рис. 1), после термомеханических термообработок (отжиг при  $550^\circ\text{C}$  1 h и охлаждение со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ; затем отжиг при  $730^\circ\text{C}$  в течение 2 h, охлаждение со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  до  $540^\circ\text{C}$  и старение с  $540$  до  $200^\circ\text{C}$  с охлаждением  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Очевидно, что ширина меж-

фазной граничной области между неупорядоченным твердым раствором и решеткой со структурой  $L1_0$  не превышает расстояния, соизмеримого с межатомным.

Атомное строение планарных дефектов изучалось в металлическом вольфраме (99.99% чистоты), подвергнутом высокой пластической деформации. Субмикроскопическая структура в нем была получена с помощью больших пластических деформаций до истинной логарифмической степени  $e = 7$  методом кручения под квазигидростатическим давлением на установке типа наковальни Бриджмена. Объектом исследования служил также поликристаллический никель марки Н0 (99.96%). Для него в качестве интенсивной пластической деформации (ИПД) под давлением использовали метод пакетной гидроэкструзии (ПГЭ) при комнатной температуре. Для получения Ni с различной степенью дисперсности зерен исходные прутки диаметром 6 mm для пакета, прошедшие одностадийный маршрут ПГЭ с относительной деформацией  $\varepsilon$  до 80%, отжигали в интервале температур  $T = 450\text{--}1000^\circ\text{C}$  с соответствующими выдержками. При формировании ультрамелкозернистой структуры в образцах никеля с исходным размером зерна  $d \approx 8\ \mu\text{m}$  использовали многостадийный маршрут ПГЭ с логарифмической деформацией  $e = 12$ .

После механической деформации в объеме иридия обнаружена высокая плотность точечных, линейных и объемных структурных дефектов. Сравнительный анализ планарных дефектов [7], обнаруженных в предварительно механически продеформированном ( $\sim 90\%$ ) и облученном иридии, показал существенную разницу их строения. После механической деформации в объеме Ir установлено образование зерен размером 20–30 nm. Но в теле зерен практически не наблюдается дефектов структуры. Напротив, в облученном ( $E = 20\ \text{keV}$ ,  $D = 10^{18}\ \text{ion/cm}^2$ ,  $j = 300\ \mu\text{A/cm}^2$ ) металле обнаружена субблочная микроструктура (размером  $\sim 3\text{--}5\ \text{nm}$ ). Разориентация блоков составляет  $0.5\text{--}1^\circ$ . Причем в теле таких блоков наблюдаются различные дефекты. Ширина граничной области в иридии после различных внешних воздействий составляла расстояние порядка межатомного, как и в термически обработанных металлах и сплавах.

Ширина граничной области существенно меняется в материалах, полученных путем механического сплавления (рис. 2) [8]. Рис. 2, а показывает 3-мерную реконструкцию элементной карты механически сплавленного  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ . Выделены 3 района с различной концентрацией Co, в которых проводилось определение состава отожженного



	1	2	3
Cu	91.3%	67.5%	1.3%
Co	8.7%	32.5%	98.7%

**Рис. 2.** 3-мерная элементная карта механически сплавленного  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$  (отжиг 400°C/2 h), полученная с помощью ТАЭ: *a* — реконструкция объема механически сплавленного  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ ; *b* — ширина межфазной границы в механически сплавленном  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$  после отжига в течение 2 h.

материала: район с большой концентрацией Co, содержащий только 1.3 at.% Cu; район, обогащенный Co на 8.7 at.%, и район с 32.5 at.% Co. Все эти районы имеют межфазные границы с эффективной шириной

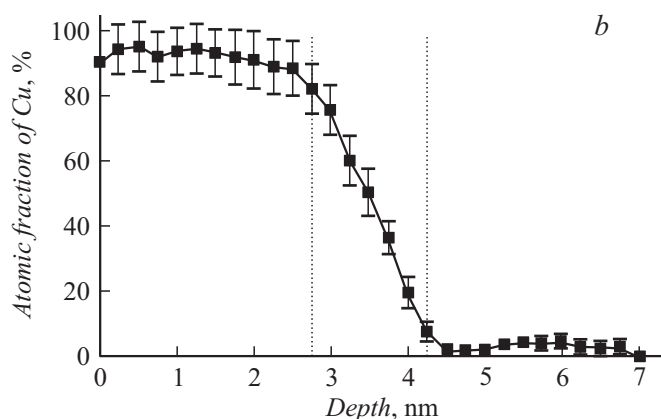


Рис. 2 (продолжение).

около 1.5 nm (рис. 2, *b*). Из графика (рис. 2, *b*) можно сделать вывод об элементном составе атомов меди в граничной области межфазной границы.

Отчетливо видны границы ультрадисперсных блоков в Ni, которые составляют микроструктуру отдельных зерен [9]. Размеры обнаруженных блоков оценивались как на поверхности ионной микрокартины никеля, так и в процессе контролируемого удаления одного атомного слоя за другим и составляли от 1 до 10 nm. Было установлено, что тела блоков представляют собой совершенные кристаллиты. Они практически не разориентированы относительно друг друга. В процессе изучения атомной структуры материала на границах раздела блоков наблюдались выходы отдельных дислокаций. Ширина граничной области составляла расстояние, сравнимое с межатомным. Полученные данные в первом приближении были идентичны результатам исследования атомной структуры субмикроструктурного (СМК) вольфрама после ИПД ( $e \approx 7$ ) (средний размер зерна  $\sim 100$  nm) [10]. Анализ полевого ионного изображения участка поверхности СМК-вольфрама с межзеренной границей показал, что ее ширина  $\approx 0.6$ – $0.8$  nm. Необходимо отметить, что в исходном крупнокристаллическом вольфраме ширина границы составляет около 0.3–0.4 nm [10].

Применение методов полевой электронной микроскопии и полевой электронной спектроскопии показало существенные отличия в энерге-

тических распределениях электронов СМК-вольфрама по сравнению с крупнозернистым металлом [10].

Ионный контраст границ ультрадисперсных зерен в Cu, полученных после интенсивной пластической деформации, показывает более широкую граничную область (порядка 3–4 межатомных расстояний). Мало того, после деформации кручением, ультрадисперсные зерна (8–15 nm) сильно разориентированы относительно друг друга.

Атомно-зондовый анализ с целью исследования влияния эффекта распределения атомов Pt на прочностные характеристики упорядоченного сплава Cu<sub>3</sub>Au (4 at.% Pt) проводился с помощью времяпролетного АЗПИМ [11].

Пониженное поле испарения атомов Cu относительно полей испарения атомов Au и Pt затрудняло атомно-зондовый анализ даже при  $T = 28$  К и отношения напряжения импульса 15–20% к постоянному напряжению на эмиттере. И при таких режимах не удавалось избежать преимущественного испарения атомов меди при постоянном напряжении. Эффект усиливался на границах зерен, когда на детекторе регистрировалось больше атомов золота, чем атомов меди.

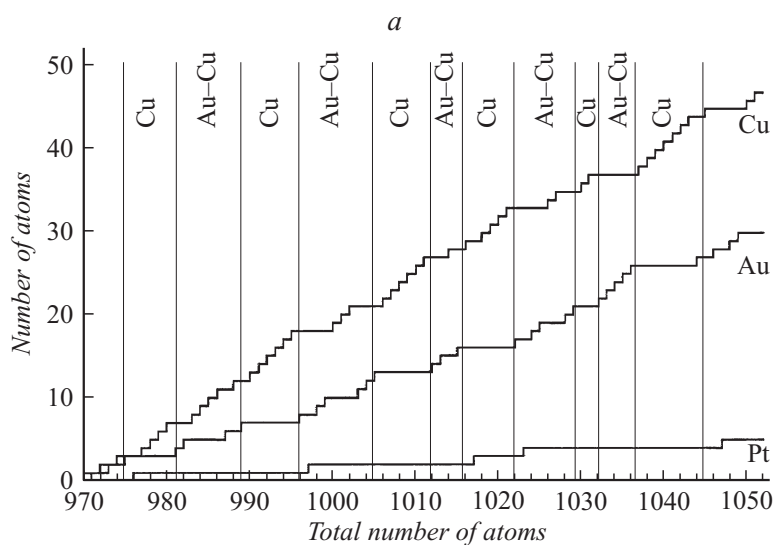
Принимая во внимание преимущественное полевое испарение атомов меди, стало возможным определить концентрацию атомов легирующего элемента в материале. В результате было установлено, что содержание атомов Pt в сплаве составляет 4 at.% в объеме и близко к этой величине на границе зерен.

На рис. 3 приведена ступенчатая диаграмма, из которой видно, что атомы платины занимают узлы кристаллической решетки как в золото медных, так и в чисто медных слоях грани (001). Напомним, что чисто медные слои не изображаются на ионном изображении. Рисунок показывает только часть всей диаграммы при атомно-зондовом анализе чередующихся золото-медных и чисто медных слоев в сплаве. Общее число испаренных ионов достигло в этом опыте 2003 штук.

Микроанализ сплава вблизи и на самой границе, которая была определена как двойниковая граница, представлен в приведенной таблице.

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что атомы платины статистически вероятностно занимают узлы в кристаллической решетке упорядоченного сплава. Поэтому эффект сплавления Cu<sub>3</sub>Au с Pt обеспечивает твердорастворное упрочнение сверхструктуры L1<sub>2</sub>.

Таким образом, в результате изучения атомного строения планарных дефектов после радиационного и других видов внешних воздействий



*b*

<i>Analysis</i>	<i>In the volume</i>	<i>Near the boundary</i>	<i>At the boundary</i>	<i>Actual</i>
Cu	$65.0 \pm 3.4$	$54.9 \pm 2.4$	$42.9 \pm 3.3$	72
Au	$26.6 \pm 1.3$	$38.1 \pm 2.3$	$49.5 \pm 2.8$	24
Pt	$5.4 \pm 0.6$	$7.0 \pm 1.2$	$7.5 \pm 1.5$	4
<i>Total number of Au/Pt ions</i>	1224	428	331	
	5.48	5.44	6.56	6
	(+0.96–0.76) (+1.52–1.08) (+2.16–1.37)			

**Рис. 3.** *a* — часть ступенчатой диаграммы при анализе грани (001) с помощью АЗПИМ. Вертикальные линии разделяют размер ступенек ожидаемой ширины, соответствующих послойному анализу при рассчитанном радиусе кривизны вершины острия. *b* — состав сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (4 at.%)Pt, измеренный в течение АЗПИМ-анализа в сравнении с реальной концентрацией материала.

методами ПИМ, АЗПИМ и ТАЗ установлена различная ширина их граничной области. Показано, что природа кристаллического строения металлических интерфейсов непосредственно зависит от типа внешнего



воздействия и определяет в конечном счете физико-механические свойства материалов. Приведены экспериментальные данные об элементном составе межфазных интерфейсов в металлических сплавленных компаундах и легированных сплавах. Установлено, что ширина граничной области металлических интерфейсов меняется в зависимости от способа интенсивного внешнего воздействия от 0.8 до 1.5 nm.

Работа выполнена при частичной поддержке Уральского отделения Российской академии наук, программа ОФН РАН № 5 (проект № 15-9-2-1) „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“.

## Список литературы

- [1] *McLane S.B. & Muller E.W.* // 9th Field Emission Symp. Univ. Notre Dame, 1962.
- [2] *Mazilov A.A., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Sadanov E.V., Sokolenko V.I., Voyevodin V.N., Dudka O.V., Mikhailovskij I.M.* // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2011. № 2 (97). С. 3–9.
- [3] *Azhazha I.M., Neklydov V.M., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., Sadanov E.V., Mazilov A.A.* // Surface Review and Letters. 2008. V. 15. N 5. P. 1–9.
- [4] *Baik S.I., Olszta M.J., Bruemmer S.M., Seidman D.N.* // Scripta Materialia. 2012. V. 66. P. 809–823.
- [5] *Abou-Ras D., Schmidt S.S., Caballero R., Unold T., Schock H.W., Koch C.T., Schaffer B., Schaffer M., Choi P.P., Cojocar-Miredin O.* // Advanced Energy Materials. 2012. V. 2. P. 992–1009.
- [6] *Kruska K., Lozano-Perez S., Saxey D.W., Terachi T., Yamada T., Smith G.D.W.* // Corrosion Science. 2012. V. 63. P. 225–237.
- [7] *Ивченко В.А., Сюткин Н.Н.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 6. С. 60–64.
- [8] *Ivchenko V., Wanderka N., Czubyko U., Naundorf V., Ermakov A.Ye., Uimin M.A., Wollenberg H.* // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 343/346. P. 709–714.
- [9] *Ивченко В.А., Эфрос Б.М., Попова Е.В., Эфрос Н.Б., Лоладзе Л.В.* // Физика и техника высоких давлений. 2003. Т. 13. № 3. С. 109–116.
- [10] *Мулюков Р.Р., Юмагузин Ю.М., Ивченко В.А., Зубаиров Л.Р.* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. В. 5. С. 377–381.
- [11] *Ivchenko V.A., Kvist A., Andren H.-O. et al.* // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 94/95. P. 267–272.