

Особенности экзоэлектронной эмиссии в аморфных металлических сплавах

© А.С. Векслер, А.А. Гаврилюк, И.Л. Морозов, А.Л. Семенов

Иркутский государственный университет,
664003 Иркутск, Россия

E-mail: zubr@api.isu.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2001 г.
В окончательной редакции 18 мая 2001 г.)

Изучены особенности протекания фототермостимулированной экзоэлектронной эмиссии в аморфных металлических сплавах состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$. Установлено, что температурные зависимости спектра экзоэлектронной эмиссии адекватно отражают двухстадийный характер процесса перехода аморфного сплава в кристаллическое состояние. Спектр экзоэлектронной эмиссии чувствителен к вариации режимов термической обработки исследованного сплава. Термическая обработка аморфного металлического сплава приводит к росту интенсивности выхода экзоэлектронов. Наибольший рост интенсивности экзоэлектронной эмиссии наблюдался у сплавов, проходящих начальную стадию кристаллизации.

Фотостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ФТСЭЭ) является одним из наиболее чувствительных методов, позволяющих надежно идентифицировать начальные стадии изменения структуры твердых тел при протекании в них фазовых переходов [1,2]. Малая глубина выхода экзоэлектронов делает метод ФТСЭЭ чувствительным даже к незначительным изменениям структуры приповерхностного слоя твердых тел. Несмотря на то что многие вопросы, связанные с механизмами протекания ФТСЭЭ в твердых телах, достаточно полно изучены, до настоящего времени практически не исследованы ее особенности при переходе твердого тела из структурно неупорядоченного состояния в упорядоченное. Аморфные металлические сплавы (АМС) являются наиболее удобным модельным объектом для исследования такого перехода [3,4]. В настоящей работе изучены особенности ФТСЭЭ в АМС состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$, полученных методом быстрой закалки из расплава, являющихся перспективными материалами с точки зрения их практического использования [5,6].

Для детального понимания механизмов ФТСЭЭ в исследуемых образцах и интерпретации полученных результатов одновременно со снятием спектра экзоэлектронной эмиссии необходимо исследование структуры АМС другими структурно-чувствительными методами. Поэтому параллельно со снятием спектра ФТСЭЭ структура исследованных сплавов контролировалась методами рентгеновской дифрактометрии и дифференциального термического анализа (ДТА), а также методом контроля изменения электрического сопротивления при протекании в твердых телах фазовых превращений.

Особенности ФТСЭЭ исследовались на образцах толщиной 25–30 μm и шириной 10 mm. В исходном состоянии изучаемые сплавы являлись рентгеноаморфными. Нагрев образцов осуществлялся в камере установки для измерения ФТСЭЭ в вакууме 10^{-4} Pa. Для фотостимуляции использовалась оптическая система на базе монохроматора МУМ-4. Длина волны стимулирующего

излучения выбиралась равной 310 nm. Температура нагрева образцов изменялась от 290 до 1000 K. Скорость линейного нагрева варьировалась при снятии спектра ФТСЭЭ от 5 до 60 K/min. ДТА проводился в воздушной атмосфере на дериватографе системы "Paulik" при скоростях линейного нагрева от 2 до 20 K/min. Анализ возникающих при нагреве сплавов кристаллических фаз проводился по рентгенограммам, снятым на дифрактометре ДРОН 3.0, с использованием FeK_{α} -излучения. Контроль изменения сопротивления при нагреве исследуемых образцов осуществлялся четырехточечным методом при помощи цифрового вольтметра одновременно с измерением спектра ФТСЭЭ.

На температурных зависимостях спектра ФТСЭЭ при выбранных режимах фотостимуляции и скоростях линейного нагрева от 5 до 20–25 K/min наблюдались два характерных пика. Максимум первого пика при таких скоростях нагрева для сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$ соответствует температурному интервалу от 670 до 820 K, а второго — интервалу от 850 до 900 K. Характерная зависимость отношения величины фототока экзоэлектронной эмиссии I к его максимальному значению I_{max} от температуры нагрева образца для исследованного сплава представлена на рис. 1. Максимум второго пика совпадает с необратимым падением электрического сопротивления сплава, которое после прогрева образцов до 1000 K и дальнейшего их охлаждения до комнатной температуры уменьшалось в 2–2.5 раза. Падение электрического сопротивления при увеличении температуры нагрева от 800 до 850 K свидетельствует о необратимости процесса кристаллизации, протекающего по всему объему сплава [7].

Наличие двух максимумов на температурных зависимостях ФТСЭЭ может быть связано с различными стадиями кристаллизации исследуемых сплавов. При этом первый максимум на спектре ФТСЭЭ обусловлен, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, протеканием процесса образования кристаллических фаз α -Fe, α -Co и β -Co [4]. Второй максимум на спектре

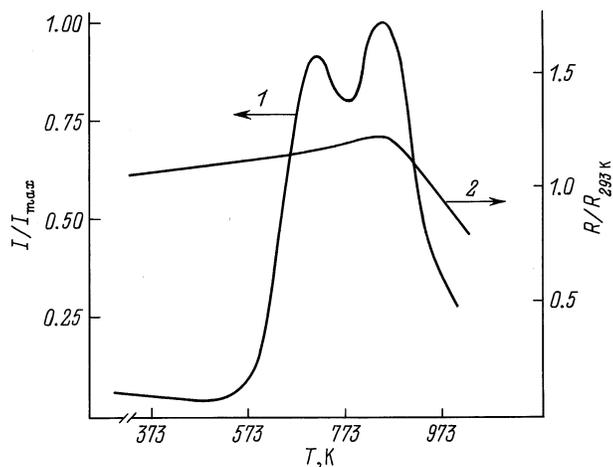


Рис. 1. Температурные зависимости отношения величины фототока экзоэлектронной эмиссии I к его максимальному значению I_{\max} (1) и приведенной величины электрического сопротивления (2) аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$.

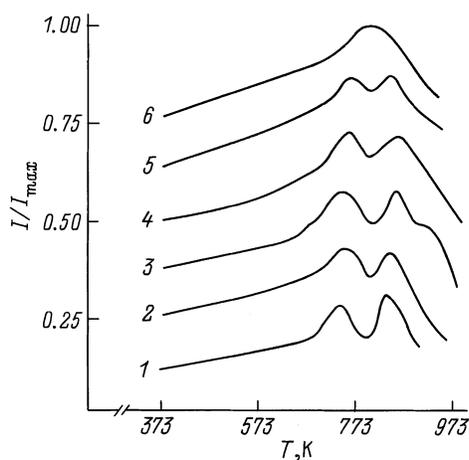


Рис. 2. Температурные зависимости отношения величины фототока экзоэлектронной эмиссии I к его максимальному значению I_{\max} сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ при скоростях линейного нагрева 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 40 (5) и 60 K/min (6).

ФТСЭ соответствует завершению кристаллизации фазы α -Fe и образованию новых фаз: соединений железа и кобальта с другими компонентами (Fe_2B , Fe_3B , CoB). Результаты ДТА свидетельствуют о том, что при нагреве сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ до 1000 К на его термограмме появляются четыре экзотермических пика с максимумами при температурах 653, 753, 853 и 973 К. Два первых пика связаны с процессами кристаллизации исследованного сплава, а два последующих, как показали результаты термогравиметрического анализа, связаны с процессами окисления, протекающими на поверхности образца [4].

С ростом скорости нагрева температурный интервал между двумя максимумами спектра ФТСЭ исследованных сплавов уменьшается, и при скоростях нагрева,

больших 60 K/min, два максимума на спектре ФТСЭ сливаются в один (рис. 2). Такой результат свидетельствует о том, что с ростом скорости линейного нагрева образцов температурный интервал, разделяющий две стадии кристаллизации исследованного сплава, уменьшается.

Особенностью ФТСЭ в сплаве $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ является то, что повторный нагрев уже закристаллизованных образцов в исследуемом интервале температур не приводит к появлению максимумов на кривых ФТСЭ. Это указывает на то, что в данном диапазоне температур нагрева осуществилось практически полное изменение структуры изучаемого объекта, а при повторном нагреве сплава каких-либо значительных изменений в его структуре не происходит.

На основании анализа спектра ФТСЭ была проведена оценка энергии активации выхода экзоэлектронов в предположении, что интенсивность выхода экзоэлектронов пропорциональна скорости изменения концентрации эмитирующих центров. Для оценки энергии активации выхода экзоэлектронов использовались уравнения химической кинетики [8]. Результаты расчетов определяют величину энергии активации для исследованного сплава в 1–1.5 eV на первой стадии кристаллизации и в 2.6–3.0 eV на второй стадии. Порядок реакции, определенный из эксперимента, равен единице, что согласуется с результатами, полученными при изучении процессов кристаллизации АМС в [3].

С целью изучения связи особенностей протекания ФТСЭ с процессами кристаллизации были получены спектры ФТСЭ сплавов при постоянной температуре нагрева в областях температур, находящихся до и после температуры первого максимума, а также зависимости

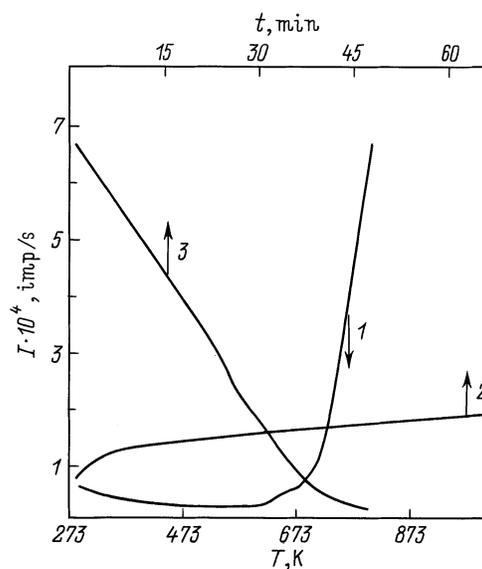


Рис. 3. Кинетические и изотермические зависимости спектров ФТСЭ сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$. 1 — нагрев образца от 293 до 623 К со скоростью 20 K/min; 2, 3 — изотермическая обработка образца при температурах 623 и 823 К соответственно.

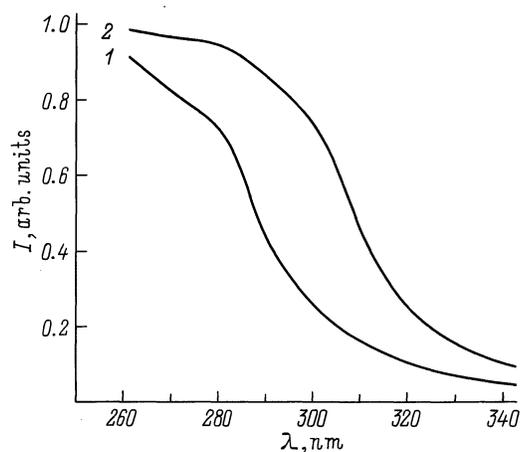


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной величины фототока экзoeлектронной эмиссии I сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$. 1 — исходный образец, 2 — образец, подвергнутый термической обработке в вакууме при 970 К.

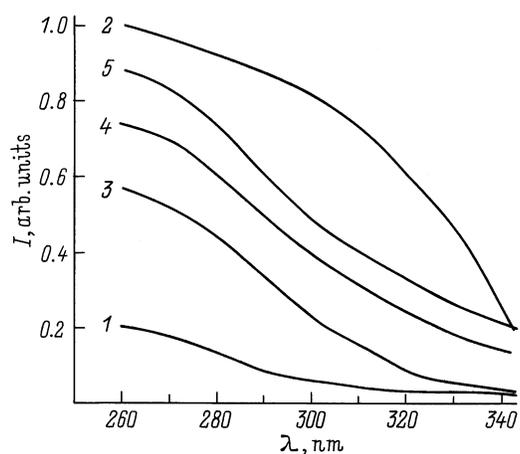


Рис. 5. Спектральные зависимости относительной величины фототока экзoeлектронной эмиссии I сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$. 1 — исходный образец, 2 — образец, прошедший термическую обработку в вакууме при 690 К, 3 — образец, подвергнутый дальнейшей изотермической выдержке при комнатной температуре в течение 24 ч, 4, 5 — образцы, подвергнутые изотермической обработке на воздухе при 473 К в течение 100 и 200 ч соответственно.

интенсивности ФТСЭЭ от температуры при вариации режимов нагрева образцов (рис. 3). Интенсивность ФТСЭЭ при изотермической обработке исследованных сплавов ниже температуры первого максимума возрастает. Если принять, что при увеличении времени нагрева интенсивность ФТСЭЭ определяется скоростью протекания процесса кристаллизации, то, согласно кинетическому уравнению реакции первого порядка, при фиксированной температуре интенсивность ФТСЭЭ должна уменьшаться. Экспериментально наблюдаемый рост интенсивности ФТСЭЭ при увеличении времени изотермической выдержки характерен для топохимических реакций [9].

За счет первоначального роста кристаллических зародышей скорость топохимической реакции с увеличением времени изотермической выдержки сначала возрастает, а затем в результате слияния кристаллических зародышей уменьшается.

Для понимания особенностей экзoeлектронной эмиссии в исследуемых сплавах были изучены изменения спектральных зависимостей ФТСЭЭ от длины волны стимулирующего излучения до проведения температурной обработки сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$ и после нее. В ходе проведения эксперимента были использованы режимы термической обработки сплава.

1) Образец нагревался в вакууме до температуры 970 К, значительно превышающей температуру его кристаллизации. После охлаждения до комнатной температуры снимался спектр ФТСЭЭ в зависимости от длины волны стимулирующего излучения (рис. 4).

2) Образец нагревался в вакууме до температуры 690 К, которая соответствовала температуре протекания начальных стадий кристаллизации сплава, после чего охлаждался до комнатной температуры. После охлаждения на образце измерялся спектр ФТСЭЭ в зависимости от длины волны стимулирующего излучения (рис. 5).

3) Сплав подвергался изотермическим выдержкам на воздухе при температуре 470 К в течение 100 и 200 ч соответственно, а затем охлаждался до комнатной температуры. Как и в первых двух случаях, после охлаждения с образца снимался спектр ФТСЭЭ (рис. 5). Во всех трех случаях после проведения температурной обработки спектр ФТСЭЭ снова измерялся после изотермической выдержки образцов на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч.

В результате проведения термической обработки сплава происходило увеличение интенсивности выхода экзoeлектронов по сравнению с исходным образцом во всем исследованном диапазоне длин волн стимулирующего излучения независимо от выбора режима термообработки. Рост интенсивности выхода экзoeлектронов тем значительнее, чем больше время изотермической выдержки сплава. Наиболее значительное увеличение интенсивности выхода экзoeлектронов вследствие термической обработки соответствует второму режиму, т.е. наблюдается для сплава, проходящего этап начальной стадии кристаллизации. После дальнейшей выдержки при комнатной температуре в течение 24 ч независимо от режимов температурной обработки сплава происходило уменьшение интенсивности выхода экзoeлектронов.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Рост интенсивности выхода экзoeлектронов обусловлен изменением работы выхода с поверхности сплава. Можно предположить, что возможной причиной изменения работы выхода экзoeлектронов при первых двух режимах термической обработки сплава является рост уровня внутренних напряжений в образце при протекании в нем процессов кристаллизации. Уменьшение работы выхода экзoeлектронов при повышении уровня внутренних напряжений в металле ранее наблюдалось

в [1]. Рост интенсивности экзоэлектронов при изотермической выдержке при 470 К на воздухе может быть связан с протеканием на их поверхности процессов окисления. При термической выдержке при комнатной температуре происходит релаксация внутренних напряжений, возникающих в процессе кристаллизации, и, как следствие этого, уменьшение интенсивности ФТСЭЭ. Оценка величины ΔE изменения работы выхода экзоэлектронов может быть проведена из соотношения

$$\Delta E = (\hbar c / \lambda_m^2) \Delta \lambda,$$

где c — скорость света, λ_m — среднее значение длины волны стимулирующего излучения при одинаковом уровне интенсивности выхода экзоэлектронов для исходного и термически обработанного образцов. При нагреве до 970 К сплава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$ при $\lambda_m = 300 \text{ nm}$ изменение $\Delta \lambda$ составляет 20 nm, что соответствует уменьшению E на 0.25 eV по сравнению с необработанным образцом. Нагрев до 690 К при $\lambda_m = 280 \text{ nm}$ ведет к уменьшению E на 0.60 eV, а изотермическая выдержка на воздухе при 470 К в течение 200 h уменьшает E на 0.20 eV.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы относительно особенностей ФТСЭЭ в АМС $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{V}_{15}$ при их переходе в кристаллическое состояние.

1) Температурные зависимости спектра ФТСЭЭ отражают двухстадийный характер изменений структуры, происходящих в изученном АМС при его нагреве. Наиболее отчетливо это проявляется при низких скоростях нагрева исследуемых образцов. Анализ спектра ФТСЭЭ позволяет определить энергию активации каждой из стадий процесса кристаллизации.

2) Спектр ФТСЭЭ весьма чувствителен к температурам изотермической выдержки и вариации режимов нагрева АМС. Вместе с тем повторный нагрев уже закристаллизованных образцов во всем исследованном интервале температур и изменение режимов нагрева не приводят к появлению максимумов на кривых зависимости выхода экзоэлектронов от температуры.

3) При проведении термической обработки исследованных АМС происходит увеличение интенсивности выхода экзоэлектронов, что связано с изменениями их структуры при термической обработке. Наиболее значительный рост интенсивности ФТСЭЭ наблюдается у АМС, проходящих начальную стадию кристаллизации.

Список литературы

- [1] Л. Грюнберг. Экзоэлектронная эмиссия. М. (1962). С. 118.
- [2] Г.Л. Сагалович, В.П. Мелехин, Ю.Д. Дехтяр. Экзоэлектронная спектроскопия дефектов твердого тела. НТО, Рига (1981). С. 80.
- [3] Cz. Gorecki, T. Gorecki. Поверхность 7, 63 (1993).
- [4] В.И. Болдырев, А.С. Векслер, Н.И. Носкова. ФММ 87, 5, 83 (1999).
- [5] E. Ferrara, A. Infortuna, A. Magni, M. Pasquale. IEEE Trans. Magn. 33, 3781 (1997).

- [6] L. Kraus, V. Haslar, P. Duhay. IEEE Trans. Magn. 30, 530 (1994).
- [7] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [8] Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Высш. шк., М. (1979). 400 с.
- [9] А.А. Жуковский, Л.А. Шварцман. Физическая химия. Металлургия, М. (1976). 386 с.