

На правах рукописи

УДК 537.533.2

Рухляда Павел Николаевич

**Влияние фазовых превращений на термоэмиссию
гафния и рутения**

Специальность 01.04.04 – Физическая электроника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико – математических наук

Долгопрудный – 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Московский физико-технический институт (государственный университет)”

Научный руководитель: доктор технических наук
Масленников Олег Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Дюбуа Борис Чеславович

кандидат технических наук
Ламонов Сергей Владимирович

Ведущая организация: Московский государственный институт
электроники и математики
(технический университет)

Защита состоится 17 апреля 2007 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета Д212.156.01 в Московском физико-техническом институте, комната 204НК, по адресу: 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д.9, МФТИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского физико-технического института.

Автореферат диссертации разослан ____ марта 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико–математических наук

Батурин А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Многие вещества могут существовать в различных кристаллических модификациях, то есть при одном и том же химическом составе обладают разными физическими и химическими свойствами. При фазовых переходах происходят изменения во внешних электронных оболочках атомов, а, следовательно, изменения свойств твердого тела. Вещества, которые в твердом состоянии могут существовать в различных модификациях, называют аллотропными или полиморфными. Полиморфизм – широко распространенное явление среди элементов периодической таблицы Д.И.Менделеева: 56 химических элементов испытывают аллотропные превращения. Вещество может переходить из одной модификации в другую под воздействием нагрева, излучения, давления и т.д.

В технологических процессах при изготовлении деталей из полиморфных материалов необходимо учитывать изменения их свойств, таких как пластичность, деформация формы при переходе через точку фазового превращения. Проблема циклического нагрева актуальна для многих отраслей техники, например, в металлургии, ракетостроении, производстве электровакуумных приборов, энергетике, так как периодический нагрев деталей и узлов влияет на срок их службы.

Многие физические явления и процессы, такие как термоэлектронная эмиссия, выращивание кристаллов, коррозия, катализ, хрупкий излом, явления на полупроводниковой границе, в значительной мере обусловлены состоянием поверхности. Во всех указанных явлениях важнейшую роль играет работа выхода. Поскольку явления происходят на поверхности, определяющую роль играет поверхностная часть работы выхода, вклад которой в общую работу выхода в настоящее время оценивается неоднозначно.

Теоретическое решение проблемы физики поверхности, в частности, вычисление работы выхода и разделение ее на две части – объемную и поверхностную – встречает затруднения, связанные с резкой неоднородностью переход-

ного слоя. Поэтому экспериментальное определение работы выхода элементов со сложной электронной структурой по-прежнему остается актуальной задачей.

Экспериментальному определению работы выхода аллотропных элементов, по нашим данным, посвящено немного работ. Измерение работы выхода аллотропных элементов в широком интервале температур актуально в связи с тем, что позволяет оценить вклад поверхностного барьера в работу выхода при структурной перестройке решетки. Если экспериментально измерить общую работу выхода аллотропного металла в различных модификациях, рассчитать ее объемную часть в этих состояниях, то можно оценить вклад поверхностного барьера при фазовом превращении типа твердое тело – твердое тело.

Таким образом, *объектами исследования* в данной работе являются аллотропные металлы, из которых нами выбраны рутений (Ru) и гафний (Hf). Известно, что некоторые благородные металлы (Pt, Pd, Ru и др.) в большом количестве поглощают водород. Часто происходит водородный наклеп – изменение физических свойств кристалла при поглощении водорода. Поэтому актуальной является задача – установление влияния поглощения водорода на работу выхода рутения.

В качестве *методов исследования* в работе используются термоэлектронная эмиссионная микроскопия (ТЭЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), лазерная масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ (РСА), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), компьютерная обработка экспериментальных результатов.

Как основной прибор для измерения работы выхода и изучения кинетики фазовых превращений выбран ТЭЭМ. Контраст изображения на экране ТЭЭМ формируется в основном за счет различия плотностей токов с различных участков поверхности. Плотность локального тока определяется работой выхода данного участка (основной вклад), микрорельефом, полем пятен и т.д. При фазовом переходе скачками изменяется работа выхода и эмиссионный контраст.

Таким образом, по изменению контраста в эмиссионном микроскопе можно наблюдать и изучать кинетику фазовых превращений типа твердое тело – твердое тело.

С помощью ТЭЭМ можно наблюдать движение границы раздела фаз при переходе кристалла из одной структурной модификации в другую. Если фазовый переход типа твердое тело – твердое тело имеет бездиффузионный нормальный характер, скорость движения границы раздела фаз можно описать аналитически. Поэтому, экспериментально измерив зависимость скорости движения раздела фаз от степени переохлаждения, можно определить скрытую теплоту фазового перехода.

Исходя из изложенного, *целями и задачами* данной работы являются:

1. Разработка и применение метода термоэлектронной эмиссионной микроскопии для определения вклада в общую работу выхода поверхностного барьера в аллотропных металлах рутения и гафния при фазовых превращениях.
2. Разработка метода изучения кинетики фазовых переходов типа твердое тело – твердое тело с помощью ТЭЭМ и компьютерной обработки экспериментальных результатов.
3. Разработка метода определения энергии, затрачиваемой на фазовые превращения в аллотропных металлах.
4. Исследование влияния поглощения водорода на работу выхода рутения.

Научная новизна защищаемых в работе положений и результатов:

1. Установлены аномалии в температурной зависимости эффективной работы выхода, которые косвенно свидетельствуют о существовании фазовых переходов в рутении.
2. Предложен метод оценки вклада поверхностного барьера в работу выхода при структурных фазовых переходах, что позволит решить проблему определения вклада объемной и поверхностной частей в общую работу выхода.

3. Разработан метод изучения кинетики и определения энергии, затрачиваемой на фазовое превращение при твердотельных фазовых переходах.
4. Экспериментально обнаружено влияние поглощения водорода на работу выхода рутения. Установлено, что поглощение водорода рутением снижает его работу выхода и устраняет аномалии в температурной зависимости работы выхода Ru.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Установленный в работе факт достаточно низкой работы выхода высокоиндексных граней гафния позволит использовать выведенные плоскости в катодных узлах некоторых классов электровакуумных приборов как антиэмиссионное покрытие, что приведет к существенному улучшению их выходных характеристик.
2. Изучаемые в работе металлы Ru и Hf имеют сложную электронную структуру и расчет работы выхода зависит от целого ряда причин. Определение факторов, влияющих на поверхностную часть работы выхода, даст возможность направленно изменять данную составляющую работы выхода, легируя поверхностные слои подходящим элементом. Это имеет практическое значение. Например, в катализе можно будет использовать не благородные металлы, а более дешевые материалы.
3. Величина энергии, затрачиваемой на фазовые превращения, скрытой теплоты фазового перехода, является фундаментальной величиной, знание которой необходимо при изучении твердого тела.
4. Пористые структуры, возникающие при поглощении рутением водорода, могут быть использованы в технологии изготовления термокатодов.
5. Изменение формы и размеров деталей и узлов, испытывающих циклический нагрев и охлаждение, связано со сроком службы изделия. Изучение поверхностного микрорельефа, возникающего при фазовом превращении, поможет выявить причины развития микрорельефа и разработать способы, снижающие деформацию формы и размеров деталей.

В диссертации защищаются следующие научные положения:

1. Аномалии в температурной зависимости работы выхода рутения являются косвенным доказательством наличия в нем аллотропных превращений.
2. Уменьшение работы выхода высокоиндексных граней кристаллов Ru и Hf происходит по мере их отклонения от плотноупакованных.
3. Оценен вклад поверхностного барьера в работу выхода высокоиндексных граней Ru и Hf.
4. Определена скрытая теплота фазового превращения в Ru.
5. Высокотемпературный отжиг Ru в водороде приводит к уничтожению аномалий в температурной зависимости работы выхода и образованию пор.

Апробация работы

Основные результаты диссертации доложены на следующих конференциях:

1. Международной научно-технической конференции “Новые материалы и технологии на рубеже веков” (Пенза, 2000);
2. Всероссийской научно-технической конференции “Материалы и технологии XXI века” (Пенза, 2001);
3. VI и VII Межгосударственном семинаре “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ – VI, МНТ – VII)” (Обнинск, 2001, 2003);
4. VIII, IX, X, XII научно-технических конференциях с участием зарубежных специалистов “Вакуумная наука и техника” (Судак, 2001, 2002, 2003, 2005);
5. Fourth IEEE International Vacuum Electron Source Conference (Saratov, Russia, 2002).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 12 работ, включая 2 статьи, 7 докладов на Всероссийских и Международных конференциях, 3 тезисов докладов на межгосударственном семинаре.

Личное участие автора

Автором сформулированы общие концепции и основные направления исследований. Все экспериментальные материалы, представленные в диссертации, их обработка и интерпретация получены непосредственно автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 104 страницы, включая 29 рисунков, 7 таблиц и библиографический список из 140 отечественных и зарубежных источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, выбор в качестве объекта исследования Ru и Hf ; сформулированы основные цели и задачи исследований; приведены основные положения, выносимые на защиту, и показана практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводится обзор литературы к проблеме работы выхода (РВ). Излагается краткая история вопроса. В современном понимании РВ как фундаментальная характеристика поверхности описывает объемные и поверхностные свойства кристалла и состоит из двух компонент:

$$\Phi = \bar{D} - \bar{\mu}$$

где $\bar{\mu}$ – объемная составляющая, содержащая обменно-корреляционный вклад, \bar{D} – дипольный член, дающий вклад поверхностного барьера в РВ.

Величину $\bar{\mu}$ можно получить путем расчета зонной структуры кристалла.

Поверхностный вклад можно рассчитать и можно получить полуэмпирически, используя экспериментальные данные о РВ и зная вычисленное теоретически значение $\bar{\mu}$.

Анализ литературных данных показывает, что единого мнения относительно величин вкладов поверхностного барьера \bar{D} и химического потенциала $\bar{\mu}$ в РВ не существует. Обосновывается актуальность выбора объекта исследо-

вания – аллотропных металлов в связи с проблемой РВ. При аллотропном превращении, вызванном, например, нагреванием, происходит замена одной модификации кристалла на другую. Плоскости, выходящие на поверхность, также претерпевают изменения. Известно, что разброс значений в РВ в зависимости от кристаллографического направления простого металла может составлять интервал 0,7 эВ. Если использовать для измерения РВ термоэмиссионный метод, то изменения РВ на десятые доли электронвольта приводят к изменению тока термоэлектронной эмиссии на порядки. Таким образом, ток термоэлектронной эмиссии непосредственно связан со структурными фазовыми переходами в твердом теле.

Метод термоэлектронной эмиссии можно использовать для изучения фазовых переходов. И, наоборот, исследование фазовых переходов может помочь в разрешении проблемы соотношения поверхностной и объемной частей РВ.

Также дан обзор работ, посвященных изучению кинетики фазовых переходов методами микроскопии и взаимодействию водорода с металлами. Под воздействием водорода изменяются физические свойства металлов, такие как электросопротивление, внутреннее трение, а так же возникает водородофазный наклеп – это явление управляемого перехода металлов в высокопрочные состояния с особыми физическими свойствами.

Водородная обработка металлов реализует возможность обратимо регулировать их “естественный” полиморфизм: стабилизировать высокотемпературные фазы, снижать критические температуры фазовых переходов и изменять их кинетику, а на этой основе управлять формированием фазового состава, структурой и упрочнять водородофазным наклепом.

Во второй главе описаны экспериментальные методы и приборы, которые применялись при решении поставленных в работе задач.

Для измерения локальных РВ и исследования кинетики фазовых переходов использовался ТЭЭМ. На заключительной стадии откачки был применен охлаждаемый жидким азотом магниторазрядный насос ТРИОН-150. Предельный вакуум при рабочих условиях составлял 10^{-9} тор.

Для увеличения пределов перемещения рамки с образцами была сконструирована, изготовлена и использована простая система перемещения по вертикали (ось Z) и в горизонтальном направлении по осям X и Y. По оси Z обеспечивается перемещение на 40 мм, по осям X и Y – на 10 мм. На одной рамке можно разместить 8-10 образцов.

Подробно описаны методики измерения локальных токов и температуры для определения РВ. Температура измерялась с помощью эталонного оптического пирометра ЭОП-66 с точностью 0,2 %, локальные токи – электрометрическим усилителем У 1-6. Приведены оценки относительной ошибки в определении локальной РВ, которая составила величину ~1%. Отработка методики проводилась на тест-объекте – грани (111) молибдена. Для эффективной РВ получены значения $4,40 \pm 0,04$ эВ, что совпадает с литературными данными.

Одной из целей работы является изучение кинетики фазовых переходов с помощью ТЭЭМ. Для определения скорости движения границы раздела фаз использовалась компьютерная обработка изображения процесса перехода: изображение с микроскопа снималось с помощью телекамеры. Обосновывается выбор телекамеры. Для оцифровки видеосигнала в компьютер была установлена плата видео – Tekram Capture TV M 230. В работе приводятся основные характеристики данного устройства.

С помощью разработанной схемы были сняты в ТЭЭМ изображения фазовых переходов рутения в зависимости от степени перегрева образца. В работе приведены данные о составе электролита и режимах электрополировки рутения и гафния. Описана методика определения плоскостей, выходящих на поверхность монокристаллов, с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М. Точность определения угла между плоскостью поверхности и кристаллографической плоскостью составляла $\pm 1^\circ$.

С помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200 контролировался микрорельеф образцов до постановки в ТЭЭМ и после термической обработки. Степень чистоты образцов определялась с помощью лазерного масс-спектрометра LAMMA-1000.

Для определения истинной температуры образца с помощью пирометра ЭОП-66 измерялись монохроматические ($\lambda = 0,65$ мкм) коэффициенты излучения. В качестве модели черного тела служило цилиндрическое отверстие с отношением глубины к диаметру ~ 10 .

Измерялась поправка на поглощение лучистой энергии в сапфировом стекле, отделяющем колонну ТЭЭМ от атмосферы.

В третьей главе изложены экспериментальные результаты. Точность измерения РВ в значительной мере зависит от точности измерения температуры, поэтому методике измерения температур придавалось особое значение. Для каждого материала измерялся монохроматический коэффициент излучения по модели черного тела. На основе экспериментальных данных построены графики температурной зависимости монохроматических коэффициентов излучения для Ru и Hf.

Чистота исследуемого образца рутения составила величину 99,99. Образец рутения представлял собой пластину толщиной 1,2 мм. После отжига при температуре 2300 К в течение двух часов в результате перекристаллизации выросли монокристаллы размером 1 – 2 мм Ru. Образцы Ru помещали в ТЭЭМ для определения локальных эффективных работ выхода. С помощью манипулятора образец можно было перемещать и получать эмиссионные изображения поверхности различных монокристаллов.

Для исходного образца рутения, не прошедшего циклического нагрева с прохождением точки фазовых переходов, типичная картина эмиссионных изображений представлена на рис. 1 (А–Е) для грани $(11\bar{2}2)$. Эмиссионное изображение (рис.1А) получено при температуре 1620 К и соответствует γ -фазе рутения. Контраста по зернам не наблюдается, что и должно иметь место для монокристалла. На рис.1 (Б–В) зафиксирован процесс $\gamma \rightarrow \beta$ превращения при температуре 1530 К: γ -фаза (темные области) вытесняется β -фазой (светлые участки). Рис.1 (Г) – β -фаза, 1520 К; (Д) – $\beta \rightarrow \alpha$ -переход, 1500 К, процесс вытеснения β -фазы (светлые участки) α -фазой (темные участки); (Е) — α -фаза, 1490 К. Процесс носит мартенситный характер.

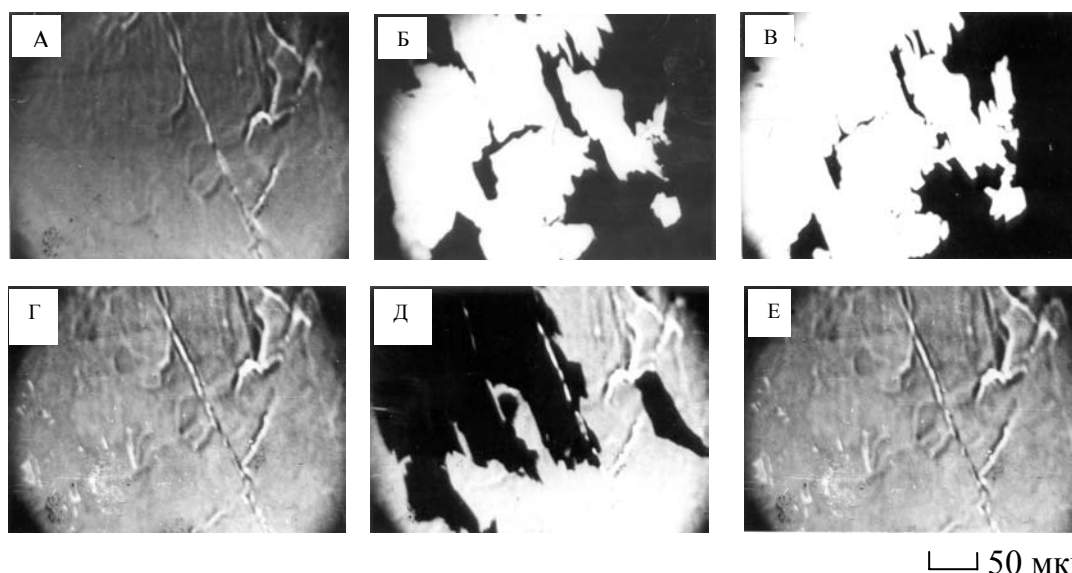
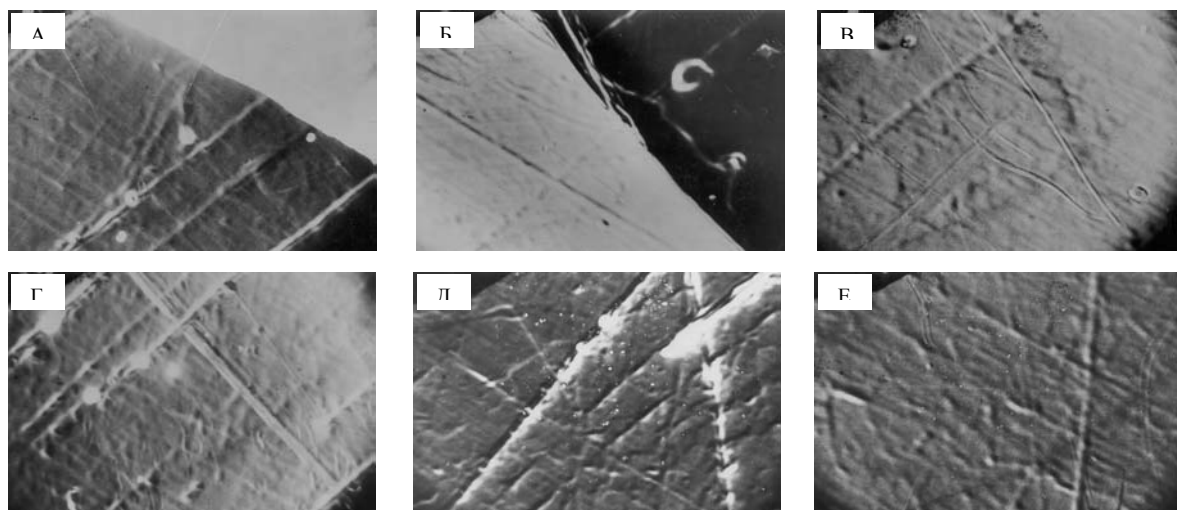


Рис.1 (А–Е). Эмиссионные изображения грани $(11\bar{2}2)$ Ru при различных температурах.

Температурная область существования β – фазы Ru – всего 30 К. В высокотемпературных измерениях это – небольшой интервал. Предпринимавшиеся ранее разными авторами попытки обнаружить фазовые переходы в рутении как косвенными, так и прямыми высокотемпературными измерениями параметров решетки с помощью рентгеноструктурного анализа к успеху не приводили. По изученным нами литературным данным сведения о существовании фазовых переходов в рутении мы не нашли.

В ходе экспериментов было установлено, что многократные (до 500 раз) переходы через точку фазового превращения сдвигают температуры переходов Ru в низкотемпературную область на 270 К. Поскольку температура $\beta \rightarrow \alpha$ – перехода снизилась до 1230 К, уменьшились и токи эмиссии и визуализация $\beta \rightarrow \alpha$ – перехода стала невозможной. На рис.2 (А–Е) приведены микрофотографии изображений поверхностей различных монокристаллов Ru в γ – фазе при температуре 1350 К. Токи измерены с участка в темной области в левом верхнем углу рисунка, α – угол между эмиттирующей поверхностью и плоскостью $(11\bar{2}2)$: (А) – грань $(15\bar{6}13)$, $\alpha=26^\circ$, $\varphi=4,02$ эВ; (Б) — грань $(01\bar{1}2)$, $\alpha=24,6^\circ$, $\varphi=4,07$ эВ; (В) — $\alpha=24^\circ$, $\varphi=4,11$ эВ; (Г) — грань $(21\bar{3}6)$, $\alpha=21^\circ$, $\varphi=4,26$ эВ; (Д) — грань $(31\bar{4}4)$, $\alpha=13,7^\circ$, $\varphi=4,39$ эВ.



└─┘ 50 мкм

Рис.2 (А–Е). Микрофотографии эмиссионных изображений поверхности различных моноблоков Ru в γ – фазе при $T=1350$ К.

В табл.1 приведены результаты экспериментальных данных по анизотропии работы выхода в β – и γ – областях. Из данных табл.1 видно, что чем больше эмиттирующая плоскость отклоняется от плоскости $(11\bar{2}2)$, тем меньше РВ. Более подробно полученные экспериментальные данные анализируются в четвертой главе.

Известно, что благородные металлы в большом количестве поглощают водород. Часто происходит водородофазный наклеп – изменение физических свойств кристалла при поглощении водорода. Представляло интерес установить влияние поглощения водорода на аномалии в температурной зависимости РВ рутения.

Таблица 1

Результаты экспериментальных данных по анизотропии работы выхода Ru в β - и γ – фазах

№ блока	Индексы плоскости $h\bar{k}il$	Угол между поверхностью блока и пл. $h\bar{k}il$, град	Индексы пл., паралл. поверхн. блока	Угол между поверхн. блока и направл. $[0001]$, град	Работы выхода, эВ, γ -фаза	Работы выхода, эВ, β -фаза
3	$11\bar{2}2$	0	1122	0	4,45	4,12
2	$11\bar{2}2$	13,7	$31\bar{4}4$	56	4,39	3,85
1	$11\bar{2}2$	21,0	$21\bar{3}6$	39	4,26	3,82
4	$11\bar{2}2$	24,6	$01\bar{1}2$	42	4,07	3,61
5	$11\bar{2}2$	26,0	$5\bar{6}13$	37	4,02	3,56

Образец Ru, имеющий форму овальной пластины толщиной 1,2 мм площадью 40 мм² чистоты 99,99, отжигался в атмосфере водорода при давлении 10⁵ Па в течение двух часов при температуре 2300 К. В результате перекристаллизации выросли блоки размером 1 – 2 мм. Кроме того, в процессе отжига образец Ru интенсивно поглощал водород.

Исследования отожженного в водороде Ru проводились с помощью ТЭЭМ. Изучалась кинетика процесса диффузии водорода из объема образца на поверхность при прогреве его в вакууме. Одновременно измерялись локальные РВ. Микрофотографии эмиссионных изображений поверхности Ru, полученные в ТЭЭМ, показаны на рис. 3 (А, Б).

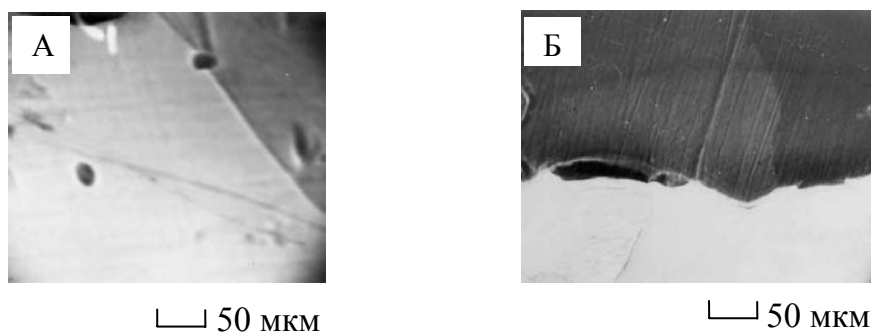


Рис.3 (А, Б). Микрофотографии эмиссионных изображений поверхности Ru, полученные с помощью ТЭЭМ: А) Ru отожжен в водороде ($p = 1 \cdot 10^5$ Па) при температуре 2300 К в течение 2-х часов; исходное состояние в начале отжига образца в вакууме; Б) Ru отожжен в вакууме в течение 1,5 часа при температурах в интервале 1400–1780 К и в течение 2-х минут при температуре 2300 К.

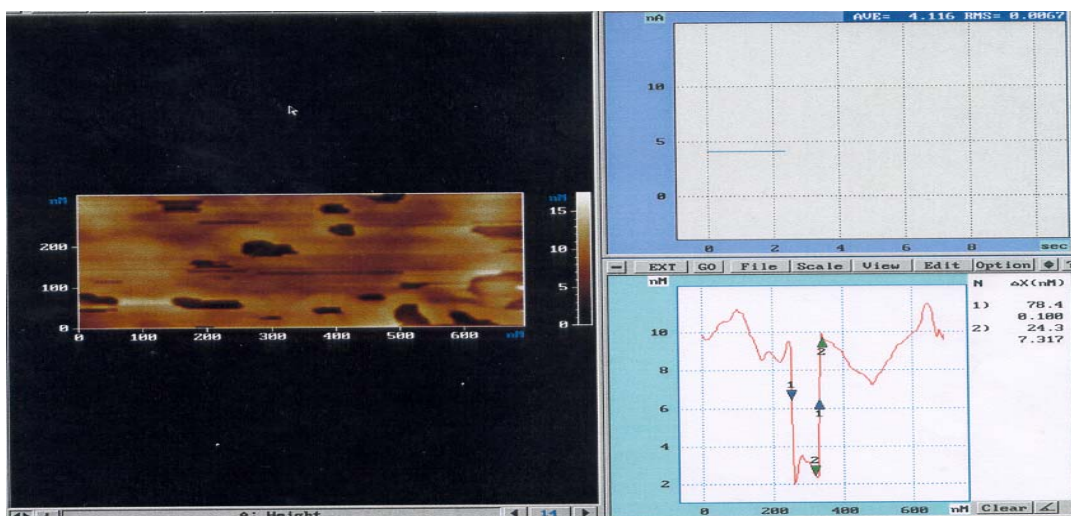


Рис.4. Микрофотографии поверхности образца Ru, отожженного в водороде, а затем в вакууме, полученные с помощью СТМ

Рельеф поверхности образца рутения, отожженного в водороде, а затем в вакууме, изучался с помощью сканирующего туннельного микроскопа (рис.4). В наномасштабе вся поверхность рутения покрыта кавернами (порами), в которых скапливался водород после отжига в вакууме. Продольный размер поры ~80 нм. С помощью ТЭЭМ изучалась кинетика фазового превращения в образце рутения, испытавшего 500 циклов нагрева-охлаждения, включающих температуры переходов. Как показали эксперименты, с увеличением числа переходов через точку превращения изменяется характер кинетики перехода.

Если на «чистом» образце переходы носят мартенситный характер, то после большого числа проходов через точку превращения процесс носит нормальный характер. Рост области новой фазы при нормальном превращении состоит в присоединении атомов к новой фазе, находящейся непосредственно у поверхности раздела фаз.

В диссертации представлен теоретический расчет и получена формула для скорости движения границы раздела фаз

$$V_{\beta \rightarrow \gamma} = V_0 \cdot [1 - \exp(-B\Delta T)] \quad (1), \quad \text{где} \quad B = \frac{L}{kTT_c} \quad (2),$$

L – скрытая теплота фазового превращения; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – температура; T_c – температура превращения; ΔT – температура перегрева.

Измерив экспериментально скорость движения границы раздела фаз $V_{\beta \rightarrow \gamma}$, можно построить график зависимости $V_{\beta \rightarrow \gamma}$ от перегрева ΔT . С экрана ТЭЭМ с помощью видеокамеры снималась кинетика движения границы раздела фаз при фазовом превращении в рутении. Изображение передавалось на компьютер и при воспроизведении измерялась скорость движения границы раздела фаз. При увеличении степени перегрева скорость движения границы раздела фаз возрастала от 6 мкм/с до 20 мкм/с. Экспериментальная кривая скорости движения границы раздела фаз приведена на рис.5.

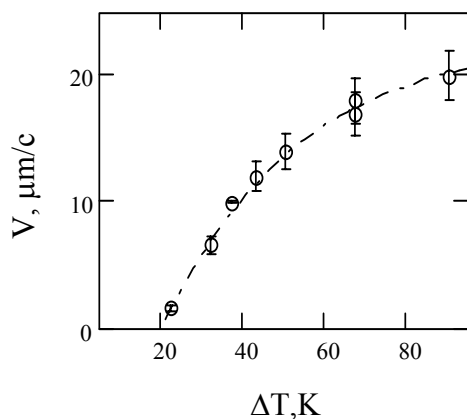


Рис. 5. Экспериментальная зависимость скорости V движения границы раздела фаз в Ru от степени перегрева ΔT

Далее решалась задача минимизации среднеквадратичного отклонения функции заданного типа и экспериментальных данных на выбранном множестве точек. Были получены предельные значения коэффициентов V_{\min} и V_{\max} , при которых точки аппроксимированной кривой попадали в доверительный интервал измеряемых величин. Зная эти коэффициенты, по формуле (2) были вычислены скрытые теплоты фазового превращения в рутении:

$$L_{\min} = 3,9 \text{ кДж/моль}, \quad L_{\max} = 6,5 \text{ кДж/ моль}.$$

В настоящей работе для рутения было установлено уменьшение работы выхода при увеличении отклонения от грани $(11\bar{2}2)$. Представляло интерес провести аналогичные исследования для различных граней гафния. Нам не известны работы по измерению РВ высокоиндексных граней гафния.

Ниже приводятся экспериментальные данные по измерению эффективных локальных РВ, полученные с помощью ТЭЭМ.

В табл. 2 занесены данные по работам выхода трех высокоиндексных граней гафния. Из таблицы видно, что при отклонении граней от базисной (0001) (работа выхода $\phi_{0001}^{\alpha} = 4,15$ эВ) РВ уменьшаются по мере увеличения отклонения, т.е. тенденция, установленная для Ru, сохраняется и для Hf.

Таблица 2

Экспериментальные данные температурной зависимости работы выхода граней (1,2,3,13), (2,1,3,13), (6,2,8,33) гафния

Hf (1,2,3,13)			Hf (2,1,3,13)			Hf (6,2,8,33)		
Отклонение от грани (0001) 18,55°			Отклонение от грани (0001) 20,1°			Отклонение от грани (0001) 21,51°		
α – фаза			α – фаза			α – фаза		
N	T, K	ϕ , эВ	N	T, K	ϕ , эВ	N	T, K	ϕ , эВ
1	1460	3,90	1	1478	3,85	1	1426	3,64
2	1525	3,91	2	1506	3,85	2	1490	3,56
3	1578	3,92	3	1550	3,84	3	1556	3,59
4	1620	3,90	4	1602	3,83	4	1584	3,57
5	1650	3,88	5	1630	3,82	5	1610	3,58
6	1700	3,83	6	1670	3,81	6	1614	3,53
$\langle \phi \rangle = 3,89$			$\langle \phi \rangle = 3,83$			$\langle \phi \rangle = 3,58$		
β – фаза			β – фаза			β – фаза		
7	1780	3,75	7	1755	3,72	7	1775	3,42
8	1805	3,76	8	1785	3,70	8	1803	3,41
9	1830	3,45	9	1805	3,69	9	1830	3,45
$\langle \phi \rangle_{\beta} = 3,76$			$\langle \phi \rangle_{\beta} = 3,70$			$\langle \phi \rangle_{\beta} = 3,43$		
$\langle \phi \rangle_{\alpha} - \langle \phi \rangle_{\beta} = 0,13$			$\langle \phi \rangle_{\alpha} - \langle \phi \rangle_{\beta} = 0,13$			$\langle \phi \rangle_{\alpha} - \langle \phi \rangle_{\beta} = 0,15$		

В работе также установлено, что при переходе в β – фазу возникает промежуточное предпереходное состояние: образуются полосы и ступени, которые имеют необратимый характер (рис.6). При исследовании рутения с помощью ТЭЭМ также наблюдалась ступенчатая структура поверхности. Получены микрофотографии изображений ступенчатой структуры поверхности в термоэмиссионном и растровом микроскопах.

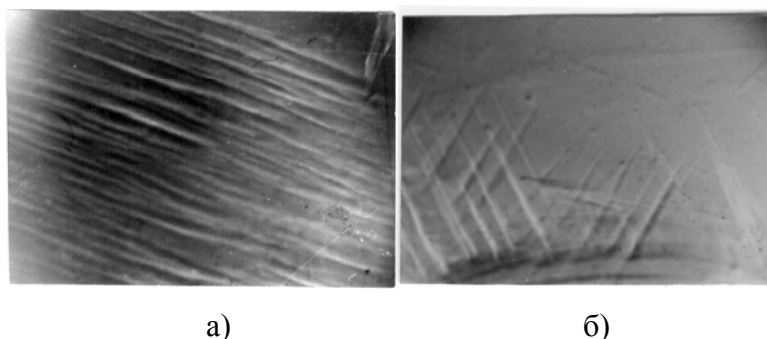


Рис. 6. Микрофотографии изображений процесса возникновения предпереходного состояния в виде ступенек или полос до начала фазового перехода в монокристалле гафния:

- а) начальная стадия возникновения полос;
- б) через несколько секунд после возникновения полос (T = 1750 K)

В четвертой главе проведено обсуждение экспериментальных результатов. Подчеркивается, что разные экспериментальные методы: термо –, фото –, автоэлектронной эмиссии, контактной разности потенциалов (метод Андерсона) дают различные значения Φ_B для одного и того же материала, причем отличие существенное, порядка 0,3 – 0,4 эВ. Формулы, полученные для конкретного вида эмиссии, выведены из теорий, которые включают в себя ряд допущений и ограничений, что и является причиной расхождения Φ_B .

В работе выполнены оценки поверхностных барьеров в γ – фазе, используя экспериментальные результаты по Φ_B для различных граней рутения, полученные автором, и взятое из литературы значение энергии Ферми. Проведено сравнение полученных данных для величин барьеров с теоретическими данными.

Величина поверхностного барьера по мере отклонения от плотноупакованной грани ($11\bar{2}2$) растет от 7,38 эВ до 7,81 эВ. Рост барьера можно объяснить большим расплыванием отрицательного заряда по мере уменьшения плотности эмиттирующей грани.

Значение поверхностного барьера 7,38 эВ для грани (1122), полученное в настоящей работе, согласуется с теоретически вычисленным.

Обсуждаются наблюдаемые аномалии в температурной зависимости Φ_B рутения.

В работе также исследовано влияние поглощения рутением водорода на аномалии в температурной зависимости Φ_B . Отмечается важный экспериментальный результат: отжиг в водороде приводит к уничтожению предполагаемых фазовых переходов. Не наблюдается скачкообразное изменение Φ_B Ru ни в какой температурной области.

Двукратный двухминутный прогрев в вакууме при температуре 2300 К приводит к восстановлению фазовых переходов. Монокристалльность блоков нарушилась, и образовались мелкие кристаллиты. Фазовый переход фиксировался в интервале температур 1613-1623 К.

Предполагается, что отжиг в водороде приводит к поглощению рутением водорода и образованию подрешетки в кристалле (об этом косвенно свидетельствует уничтожение скачков в температурной зависимости РВ). Произошла реконструкция в расположении атомов Ru и в глубине и на поверхности кристалла. Изменилась и объемная и поверхностная части РВ. По мере отжига образца в вакууме, водород выходит из объема и изменяется как геометрическое расположение атомов, так и электронная подсистема.

В настоящей работе получены экспериментальные данные РВ по трем граням гафния $(1,2,\bar{3},13)$, $(2,1,\bar{3},13)$, $(6,2,\bar{8},33)$ с отклонением от базисной грани (0001) на углы $18,55^\circ$; $20,1^\circ$ и $21,51^\circ$. В α -фазе РВ указанных граней соответственно равны 3,89 эВ; 3,83 эВ и 3,58 эВ. Сохраняется тенденция, установленная для рутения: по мере отклонения от базисной плоскости (0001) работа выхода уменьшается.

Проведена оценка величины поверхностного барьера для гафния. Величина энергии Ферми взята из литературы.

Величина поверхностного барьера по мере отклонения от плотноупакованной грани (0001) растет: 4,90 эВ, 4,96 эВ и 5,21 эВ для граней $(1,2,\bar{3},13)$, $(2,1,\bar{3},13)$, $(6,2,\bar{8},33)$ соответственно.

Таким образом, величина поверхностного барьера по мере отклонения от базисной плоскости возрастает.

В β -фазе гафния тенденция изменения работы выхода по мере отклонения от исходной плоскости сохраняется. Для грани $(1,2,\bar{3},13)$, $\phi_{1\ 2\ 3\ 13}^\beta = 3,76$ эВ. Скачок при фазовом переходе составил величину 0,13 эВ. Для грани $(2,1,\bar{3},13)$, $\phi_{2\ 1\ 3\ 13}^\beta = 3,70$ эВ. Величина скачка равна 0,13 эВ. Для грани $(6,2,\bar{8},33)$, $\phi_{6\ 2\ 8\ 33}^\beta = 3,43$ эВ. Скачок составил 0,15 эВ. Как видно из экспериментальных данных, величина скачка не меняется в пределах ошибки измерения.

Оценка величины поверхностного барьера в β -фазе Hf не была сделана из-за отсутствия литературных данных о величине энергии Ферми в этой фазе для данного элемента.

При фазовом превращении в монокристалле гафния возникает предпереходное состояние в виде ступенчатой или полосчатой структуры. Такая же ступенчатая структура наблюдалась и на рутении.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод термоэлектронной эмиссионной микроскопии для определения вклада в общую работу выхода поверхностного барьера в аллотропных металлах гафния и рутения.
2. Полуэмпирически определены поверхностные барьеры в γ – фазе рутения для различных граней: $D^{\gamma}_{1122} = 7,38$ эВ; $D^{\gamma}_{3144} = 7,44$ эВ; $D^{\gamma}_{2136} = 7,57$ эВ; $D^{\gamma}_{0112} = 7,76$ эВ; $D^{\gamma}_{5613} = 7,81$ эВ. Для α – фазы гафния величины поверхностных барьеров составили: $D^{\alpha}_{12313} = 4,90$ эВ; $D^{\alpha}_{21313} = 4,96$ эВ; $D^{\alpha}_{62833} = 5,21$ эВ.
3. Установлены скачкообразные изменения работы выхода при двух температурах рутения, что является косвенным доказательством существования фазовых переходов в рутении.
4. Впервые измерена работа выхода высокоиндексных граней монокристаллов рутения в β – и γ – фазах: $\varphi^{\gamma}_{3144} = 4,39$ эВ; $\varphi^{\beta}_{3144} = 3,82$ эВ; $\varphi^{\gamma}_{2136} = 4,26$ эВ; $\varphi^{\beta}_{2136} = 3,82$ эВ; $\varphi^{\gamma}_{0112} = 4,07$ эВ; $\varphi^{\beta}_{0112} = 3,61$ эВ; $\varphi^{\gamma}_{5613} = 4,02$ эВ; $\varphi^{\beta}_{5613} = 3,56$ эВ.
5. Впервые измерена работа выхода высокоиндексных граней гафния в α – и β – фазах: $\varphi^{\alpha}_{12313} = 3,89$ эВ; $\varphi^{\beta}_{12313} = 3,76$ эВ; $\varphi^{\alpha}_{21313} = 3,83$ эВ; $\varphi^{\beta}_{21313} = 3,70$ эВ; $\varphi^{\alpha}_{62833} = 3,58$ эВ; $\varphi^{\beta}_{62833} = 3,43$ эВ.
6. Установлено, что по мере отклонения от наиболее плотной грани работа выхода монокристаллов рутения и гафния уменьшается.
7. Разработана методика определения скрытой теплоты фазовых переходов с помощью термоэлектронного эмиссионного микроскопа и определена для предполагаемого фазового перехода в рутении. Ее величина находится в интервале от 3,9 кДж/моль до 6,5 кДж/моль.

8. Высокотемпературный отжиг рутения в водороде приводит к уничтожению аномалий в температурной зависимости работы выхода и образованию пор. Последующий отжиг насыщенного водородом рутения в вакууме приводит к восстановлению аномалий в работе выхода.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

1. Рухляда П.Н., Рухляда Н.Я., Типикин Е.Г. О возможности использования в технических устройствах резкого изменения физических величин при фазовых переходах в твердых телах // Сб. материалов международной научно-практической конференции “Новые материалы и технологии на рубеже веков.”– Пенза, 2000. – Ч.1.– С.145-147.
2. Рухляда П.Н., Рухляда Н.Я., Типикин Е.Г. Фазовые переходы и поверхностные свойства твердых тел // Сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции “Материалы и технологии XXI века”.– Пенза, 2001.– Ч.1.– С.100-105.
3. Рухляда П.Н. Влияние циклического нагрева на микрорельеф поверхности рутения // Тезисы докладов VI Межгосударственного семинара “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ – VI)”.– Обнинск, 2001.– С.89-90.
4. Рухляда П.Н., Рухляда Н.Я., Типикин Е.Г. Исследование кинетики фазовых переходов с помощью эмиссионного микроскопа // Тезисы докладов VI Межгосударственного семинара “Структурные основы модификации материалов (МНТ-VI)”.– Обнинск, 2001.– С.90-91.
5. Рухляда П.Н. Аномалии в температурной зависимости работы выхода монокристаллов гафния и рутения // Материалы VIII научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов “Вакуумная наука и техника”. – М.: МГИЭМ, 2001.– С.179-184.
6. Масленников О.Ю., Рухляда Н.Я., Рухляда П.Н., Самойлов С.Г. Анизотропия работы выхода рутения // Материалы IX научно-технической конфе-

ренции с участием зарубежных специалистов “Вакуумная наука и техника”. – М.: МГИЭМ, 2002. – С. 327-330.

7. Emelyanov V.I., Maslennikov O.Y., Roukhlyada P.N. Determination of Latent Heat of Phase Transitions in Ruthenium By means of a Thermionic Microscope // Proceedings Fourth IEEE International Vacuum Electron Source Conference. Saratov, Russia, July 15-19, 2002. – P.228-230.

8. Emel'yanov V.I., Maslennikov O.Y., Roukhlyada P.N. Determination of the latent heat of phase transitions in ruthenium by means of a thermionic microscope // Applied Surface Science. – 2003. – V.215. – P.96-100.

9. Рухляда П.Н. Модификация поверхности монокристалла Hf при прохождении через точку фазового превращения // Тезисы докладов VII межгосударственного семинара “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-VII)”. – Обнинск, 16-19 июня 2003. – С.104-105.

10. Масленников О.Ю., Рухляда П.Н. Влияние водорода на эмиссионные характеристики рутения // Материалы X юбилейной научно-технической конференции “Вакуумная наука и техника”. – М.: МИЭМ, 2003. – Т.2. – С.513-517.

11. Масленников О.Ю., Рухляда П.Н. Анизотропия работы выхода гафния // Материалы XII научно-технической конференции “Вакуумная наука и техника”. – М.: МИЭМ, 2005. – С. 283-285.

12. Масленников О.Ю., Рухляда П.Н. Абсорбция водорода и изменение эмиссионных свойств рутения // Научно-технические технологии. – 2007. – N 2-3. – С. 88-91.

Рухляда Павел Николаевич

Влияние фазовых превращений на термоэмиссию гафния и рутения

Автореферат

Подписано в печать 01.03.2007
Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 1,25
Тираж 100 экз. Заказ № _____

Московский физико-технический институт
(государственный университет)
Печать на аппаратуре Copy Printer 1280
НИЧ МФТИ
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д.9