

Исследование локальной атомной структуры раствора алюминий–серебро методом протяженной тонкой структуры энергетических потерь электронов

© В.А. Шамин, А.Х. Кадикова, А.Н. Деев, Ю.В. Рац

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

(Поступила в Редакцию 27 июня 1997 г.

В окончательной редакции 28 ноября 1997 г.)

Получены спектры протяженных тонких структур энергетических потерь электронов Al K- и Ag $M_{4,5}$ -краев для твердого раствора Al–20 wt.% Ag после высокотемпературного старения, а также для чистых компонентов сплава. Глубина анализируемого слоя составляла ~ 20 Å. Функции радиального распределения атомов определялись Фурье-преобразованием с поправкой на фазовый сдвиг и методом регуляризации. Для чистых элементов алюминия и серебра определено, что положения первых координационных сфер не отличаются от объемных межатомных расстояний. Для бинарного раствора удалось показать, что состояние образца соответствует распавшемуся твердому раствору с выделением на фоне матрицы алюминия фазы, обогащенной серебром. Межатомное расстояние Al–Al в бинарном растворе соответствует длине связи чистого алюминия. Парциальные расстояния до первых двух координационных сфер для пар Ag–Ag, Ag–Al одинаковы и равны межатомные расстояния γ -фазы Ag_2Al .

В последнее время метод протяженной тонкой структуры энергетических потерь электронов (международная аббревиатура EELFS) стал одним из методов, используемых для определения структурных параметров, связанных с локальным атомным окружением в приповерхностных слоях [1]. Метод EELFS, как EXAFS-подобный [2], является методом, чувствительным к локальному окружению около атомов определенного сорта. Однако традиционно используемое Фурье-преобразование для извлечения структурной информации из EELFS позволяет получать только общие функции радиального распределения атомов (ФРРА). Получение парциальных ФРРА с помощью метода Фурье-преобразования в отличие от метода регуляризации невозможно. Было показано, что с помощью метода регуляризации удастся получать качественную информацию о межатомных расстояниях [3,4] и координационных числах [5] для однокомпонентных веществ. Проблема получения парциальных ФРРА для многокомпонентных веществ остается в EELFS нерешенной, хотя в случае EXAFS эта проблема успешно решается [6–8]. Бинарные материалы могут быть использованы как наиболее простой случай многокомпонентных веществ. Отработку методики определения парциальных ФРРА необходимо проводить на хорошо изученных другими методами веществах. Указанному условию, по нашему мнению, удовлетворяет бинарный сплав Al–20 wt.% Ag после высокотемпературного старения.

Целью данной работы являлось определение методом EELFS локальной атомной структуры относительно атомов определенного сорта для сплава Al–20 wt.% Ag после высокотемпературного старения. Глубина анализируемого слоя была выбрана достаточно большой для уменьшения влияния поверхностных эффектов и возможности сравнения наших результатов с объемными величинами, полученными другими методами.

1. Эксперимент

В качестве объектов исследования использовались поликристаллические образцы серебра и алюминия высокой степени чистоты (99.99%) и образец твердого раствора Al–20 wt.% Ag после высокотемпературного ступенчатого старения до $t = 350^\circ\text{C}$.

Поверхности всех образцов предварительно механически полировались. Для удаления слоя, нарушенного при механической обработке, образцы поликристаллических алюминия и серебра подвергались электрохимической полировке в течение 4–5 min. Для сплава Al–20 wt.% Ag электрохимическая полировка не проводилась. Дальнейшая подготовка для всех образцов проводилась одинаковым образом. Перед загрузкой в камеру анализа для удаления жиров с подготовленной поверхности проводилась промывка ацетоном и спиртом в ультразвуковой ванне. Остаточные загрязнения удалялись в камере анализа ионным травлением (Ar^+ , $I = 20$ mA). Энергия ионов аргона для серебра составляла 0.5 kV, а для образцов поликристаллического алюминия и бинарного сплава — 1 kV для предварительной очистки и 0.5 kV для циклической очистки. Чистота поверхности контролировалась Оже-электронным методом. Уровень загрязнения поверхности не превышал 1 at.%.

Спектры EELFS были получены для K-краев алюминия и $M_{4,5}$ -краев серебра на стандартном Оже-электронном спектрометре JAMP-10S. Уровень вакуума в камере анализа составлял $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Возбуждающий электронный пучок имел нормальное падение, ток пучка составлял ~ 1 μA . Энергия первичного электронного пучка для K-краев алюминия и $M_{4,5}$ -края чистого серебра составляла 2500 eV, а для $M_{4,5}$ -края серебра бинарного раствора — 1200 eV. Это позволило получить спектры протяженных тонких структур для чистого алюминия и твердого раствора с глубины ~ 20 Å [9]. Спектры

протяженных тонких структур были получены при комнатной температуре в режиме первой производной с амплитудой модуляции 10 В. Циклический режим получения спектров в сочетании с ионным травлением и Оже-электронным контролем чистоты поверхности позволил добиться хорошей статистики спектров, которая была накоплена в результате 1500 проходов с шагом 1 eV при 10 000 замеров в каждой точке.

2. Предварительная обработка спектров

Предварительная обработка экспериментальных спектров EELFS для выделения осциллирующих частей $\chi(k)$ была проведена стандартным образом для всех экспериментов.

Фон вычислялся с помощью кубических сплайнов с разбиением на 5–6 равномерных интервалов так, чтобы на одно разбиение приходился интервал энергии 50–60 eV. На рис. 1 представлены спектры после вычитания фона и преобразования в шкалу энергии потерь. Численно проинтегрированные данные переводились в

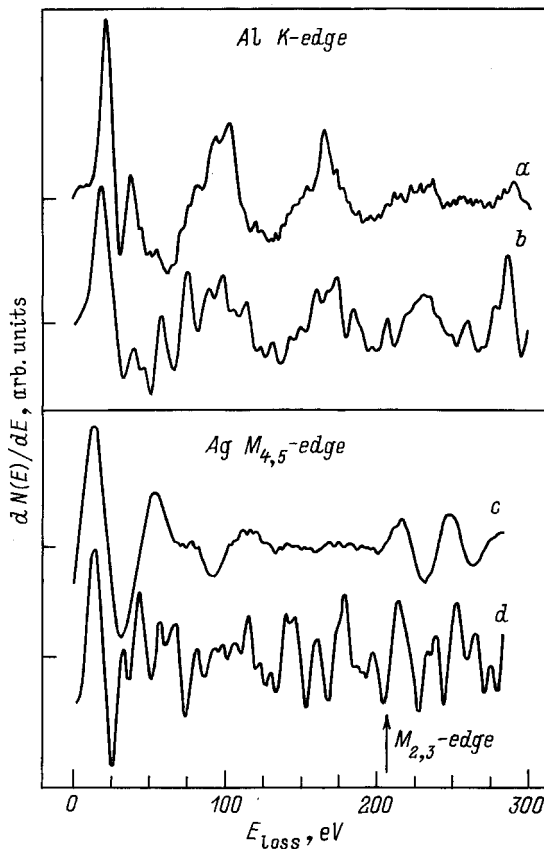


Рис. 1. Спектры протяженных тонких структур, полученные в режиме первой производной. *a* — K-край чистого поликристаллического Al, *b* — K-край Al в бинарном соединении Al–20 wt.% Ag, *c* — M_{4,5}-край чистого поликристаллического Ag, *d* — M_{4,5}-край Ag в бинарном соединении Al–20 wt.% Ag.

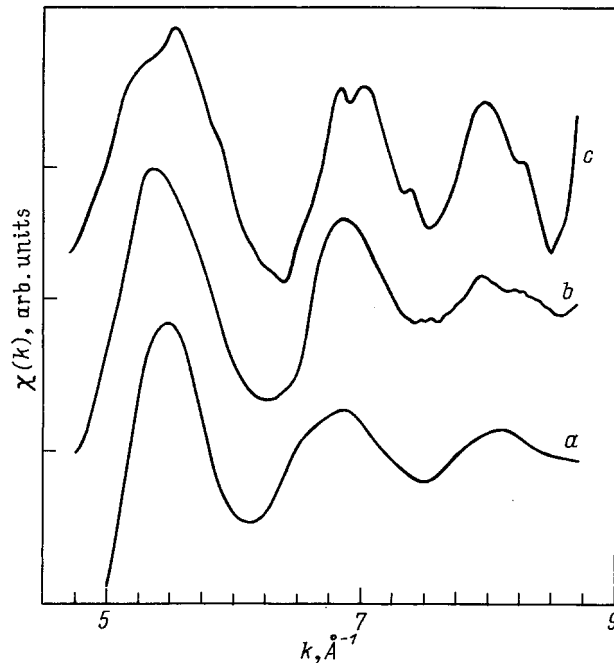


Рис. 2. Осциллирующие части Al. *a* — модельная, полученная для двух объемных координационных сфер с использованием теоретических фазовых функций, *b* — экспериментальная для чистого поликристалла, *c* — экспериментальная для бинарного соединения.

зависимость от волнового числа в соответствии с квадратичным законом дисперсии.

В результате такой предварительной обработки были выделены осциллирующие части экспериментальных спектров $\chi(k)$ (рис. 2 и 3).

1) Чистые компоненты сплава. Выделенные экспериментальные осциллирующие части чистых алюминия и серебра представлены на рис. 2, *b* и 3, *a* соответственно. Подробное описание математической обработки этих экспериментов с целью определения межатомных расстояний приведено в работе [10]. Здесь мы приводим лишь окончательные результаты этой обработки. На рис. 4 приведены Фурье-образ осциллирующей части алюминия и решение, полученное методом регуляризации. Как видно из рис. 4, максимум первого пика в методе регуляризации совпадает (в пределах ошибки $\pm 0.02 \text{ \AA}$) с положением первой координационной сферы модельной ФРРА алюминия. Фурье-преобразование с поправкой на фазовый сдвиг также дает для десяти атомных слоев алюминия усредненное значение первой координационной сферы, соответствующее кристаллографическому объемному расстоянию. Поправка на фазовый сдвиг для Фурье-образа принималась равной половине линейного коэффициента общей теоретической фазовой функции, взятого с обратным знаком. Фурье-образ осциллирующей части серебра, а также результат решения обратной задачи методом регуляризации представлены на рис. 5. В данном случае также можно отметить, что максимумы первых пиков Фурье-образа с поправкой на

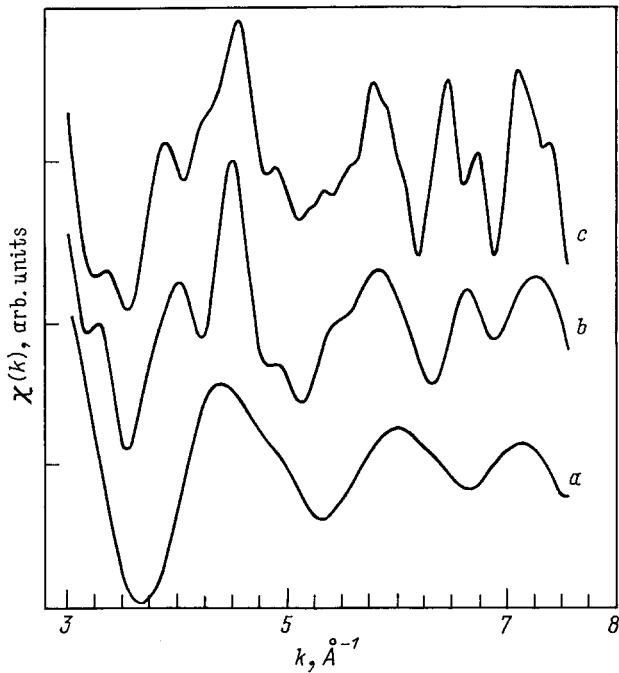


Рис. 3. Осциллирующие части $\chi(k)$. *a* — экспериментальная для чистого поликристалла, *b* — модельная, полученная для семи объемных координационных сфер γ -фазы, *c* — экспериментальная для бинарного соединения.

фазовый сдвиг и регуляризованного решения соответствуют в пределах погрешности объемному значению межатомного расстояния для первой координационной сферы в поликристалле серебра.

2) Бинарная система Al-20wt.% Ag. Исходя из положения, что бинарная система является распавшимся твердым раствором, и учитывая концентрационные соотношения компонентов (~ 95 at.% Al и ~ 5 at.% Ag), можно предположить существование следующей модели атомной структуры [11]. Все атомы серебра расположены в узлах решетки γ -фазы, стехиометрический состав которой близок к Ag_2Al . Кристаллическая структура γ -фазы — ГПУ-решетка с равновероятным заполнением узлов атомами серебра и алюминия (параметры кристаллической решетки: $a = 2.885 \text{ \AA}$, $c = 4.582 \text{ \AA}$). Основная матрица представляет собой чистый алюминий с ГЦК-структурой.

3) Al K-край бинарного соединения. На рис. 1, *b* показан экспериментальный спектр EELFS за K-краем алюминия в бинарном соединении. Осцилляции за K-краем наблюдаются на протяжении ~ 300 eV. Сравнение выделенной осциллирующей части алюминия в бинарном соединении (рис. 2, *c*) и экспериментальной $\chi(k)$ для чистого алюминия (рис. 2, *b*) показывает хорошее сходство основной огибающей на интервале $4.7\text{--}8.7 \text{ \AA}^{-1}$. В области $k > 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ интенсивность

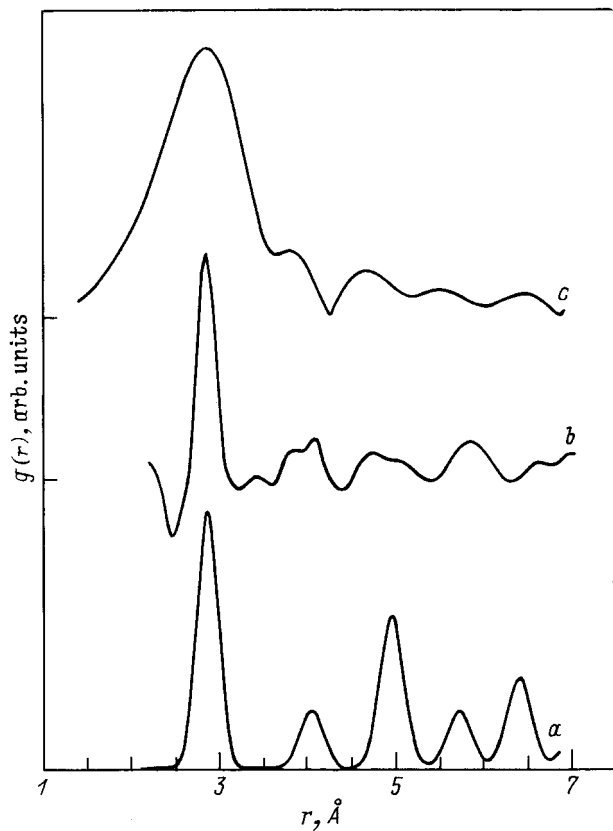


Рис. 4. ФРРА для чистого Al. *a* — объемная модель пяти координационных сфер, *b* — решение, полученное методом регуляризации, *c* — Фурье-преобразование с фазовым сдвигом.

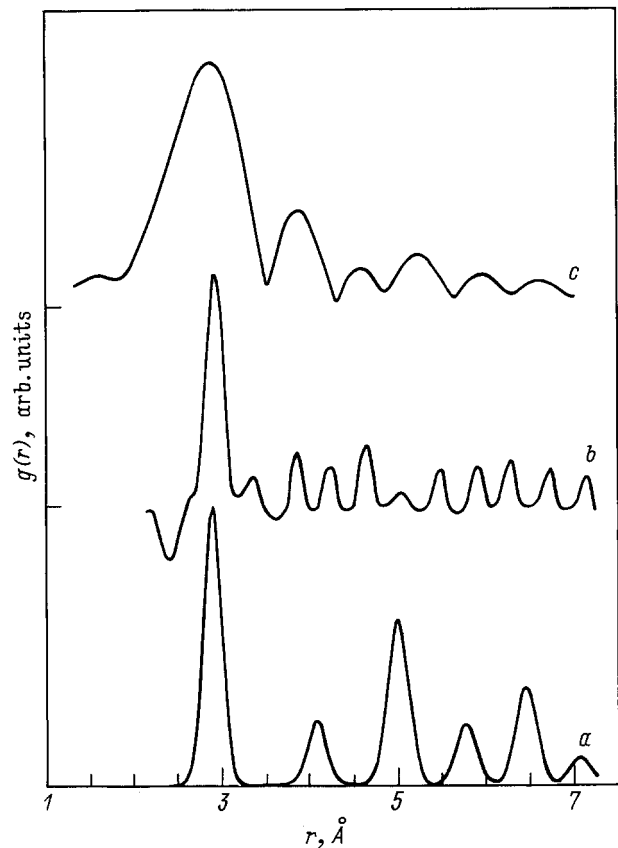


Рис. 5. ФРРА для чистого Ag. *a* — объемная модель пяти координационных сфер, *b* — решение, полученное методом регуляризации, *c* — Фурье-преобразование с фазовым сдвигом.

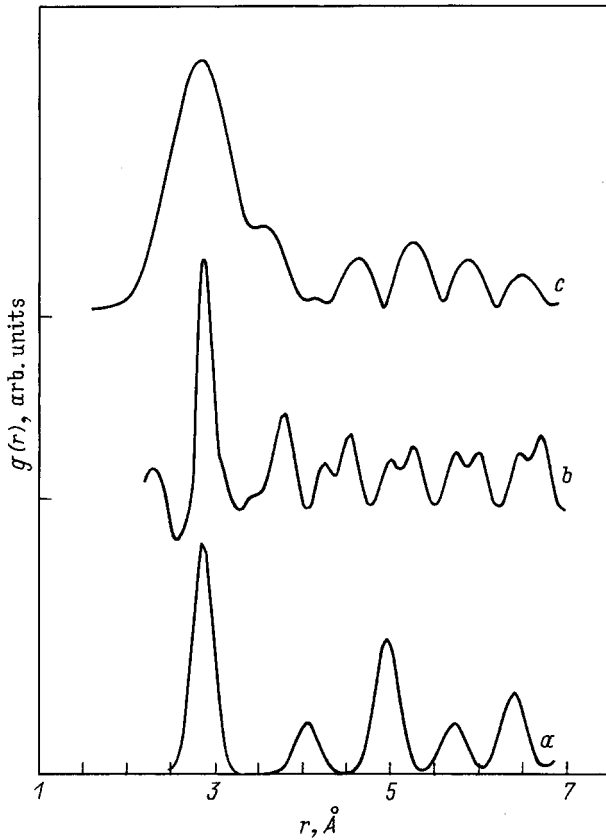


Рис. 6. ФРРА для Al в бинарном соединении. *a* — объемная модель пяти координационных сфер, *b* — решение, полученное методом регуляризации, *c* — Фурье-преобразование с фазовым сдвигом.

осциллирующей части алюминия в бинарном соединении несколько выше. Кроме того, очевидно присутствие дополнительной составляющей по сравнению со спектром чистого алюминия, однако амплитуда этой составляющей существенно меньше основных особенностей.

После распада твердого раствора Al–20 wt.% Ag, согласно предложенной модели, только малая доля атомов алюминия находится в составе γ -фазы. Поэтому основной вклад в осциллирующую часть алюминия вносит рассеяние на атомах алюминия, принадлежащих матрице, в этом случае вклад от пары Al–Ag в осциллирующую часть пренебрежимо мал. В связи с этим задача рассматривалась как однокомпонентная. Фурье-образ, скорректированный на полный фазовый сдвиг, соответствующий паре Al–Al ($+0.66 \pm 0.06 \text{ \AA}$), представлен на рис. 6, *c*. Форма двойного интенсивного пика, расположенного в области 2–4 Å, имеет хорошее сходство с аналогичным пиком на Фурье-образе осциллирующей части чистого алюминия, что подтверждает предположение малости вклада от пары Al–Ag. На решении, полученном методом регуляризации, представленном на рис. 6, *b*, наблюдается интенсивный пик, положение которого соответствует объемному межатомному расстоянию чистого алюминия.

Неустойчивость задачи определения межатомных расстояний методом регуляризации не позволяет получить достоверную информацию более чем для первой координационной сферы. Причинами такой неустойчивости являются, во-первых, малая протяженность экспериментальных осциллирующих частей (порядка 4 \AA^{-1}) и, во-вторых, относительно слабый вклад в осциллирующие части даже от второй координационной сферы. Поэтому здесь, как и для случаев чистых алюминия и серебра, мы ограничились рассмотрением только первой координационной сферы.

4) Ag $M_{4,5}$ -край бинарного соединения. На рис. 1, *d* представлен экспериментальный спектр EELFS за $M_{4,5}$ -краем серебра в бинарном соединении. Выделенная осциллирующая часть показана на рис. 3, *c*. Сравнение с осциллирующей частью чистого серебра (рис. 3, *a*) показывает, что поведение приведенных функций $\chi(k)$ существенно различается.

На Фурье-образе осциллирующей части $M_{4,5}$ -края Ag (рис. 7, *c*) проявляются пять интенсивных пиков. Первый и второй пики на Фурье-образе имеют раздвоенные максимумы, что связано с присутствием атомов алюминия в ближайшем окружении серебра. Поскольку функции фазового сдвига обратного рассеяния алюминия и серебра имеют существенно различное поведение, это проявляется как сдвиг на Фурье-образе пиков алюминия и серебра относительно друг друга. Таким образом, при решении задачи методом регуляризации необходимо учитывать вклад от двух сортов атомов. В этом случае уравнение для определения парциальных ФРРА для пар атомов Ag–Ag и Ag–Al запишется в виде суммы двух слагаемых

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Ag}}(k) = & (4\pi\rho_0c_{\text{Ag}}/k) \int_a^\infty f_{\text{Ag}}(k, r)g_{\text{Ag–Ag}}(r) \\ & \times \exp(-2r/\lambda(k)) \sin(2kr + 2\delta_{\text{Ag}}(k) + \varphi_{\text{Ag}}(k, r))dr \\ & + (4\pi\rho_0c_{\text{Al}}/k) \int_a^\infty f_{\text{Al}}(k, r)g_{\text{Ag–Al}}(r) \exp(-2r/\lambda(k)) \\ & \times \sin(2kr + 2\delta_{\text{Ag}}(k) + \varphi_{\text{Al}}(k, r))dr, \end{aligned} \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает рассеяние в ближайшем окружении на атомах серебра, а второе слагаемое — рассеяние на атомах алюминия.

Задача нахождения двух парциальных ФРРА из одного эксперимента является сильно неустойчивой. Решение такой задачи возможно только в ограниченном числе случаев. Малая протяженность экспериментальной структуры в нашем случае (5 \AA^{-1}) не позволяет получить качественное решение задачи. Тем не менее в данном случае можно использовать другой подход. В случае равновероятного распределения атомов разного сорта [11] парциальные ФРРА Ag–Ag и Ag–Al одинаковы с точностью до различия факторов Дебая–Валлера. Однако различие факторов Дебая–Валлера $2\sigma_1^2$ для атомов

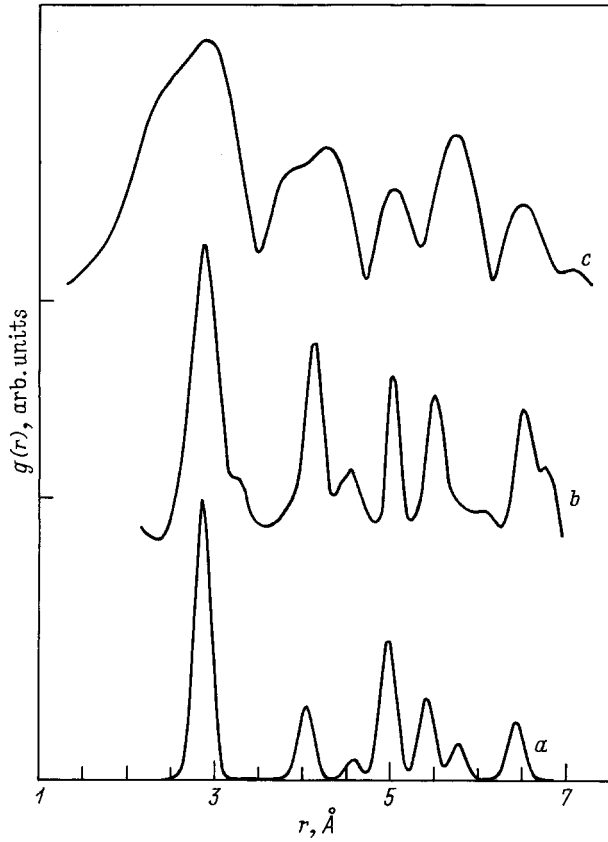


Рис. 7. ФРРА для Ag в бинарном соединении. *a* — объемная модель семи координационных сфер, *b* — решение, полученное методом регуляризации, *c* — Фурье-преобразование с фазовым сдвигом.

Ag и Al при температуре $T = 293^\circ\text{C}$ (0.021 и 0.029 соответственно [12]) в данном случае невелики и не является фактором существенного различия парциальных ФРРА Ag–Ag и Ag–Al. В приближении равенства парциальных ФРРА для ячейки γ -фазы $\{g_{\text{Ag–Ag}}(r) = g_{\text{Ag–Al}}(r) = g(r)\}$ можно преобразовать уравнение (1) к однокомпонентному, вводя понятия сложной амплитуды и сложной функции фазового сдвига

$$\chi_{\text{Ag}}(k) = (4\pi\rho_0/k) \int_a^\infty f_{\text{com}}(k, r) g(r) \exp(2r/\lambda(k)) \times \sin(2kr + 2\delta_{\text{Ag}}(k) + \varphi_{\text{com}}(k, r)) dr, \quad (2)$$

где сложная амплитуда определена как

$$\begin{aligned} [f_{\text{com}}(k, r)]^2 = & \left[c_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}}(k, r) \sin(\varphi_{\text{Ag}}(k, r)) \right. \\ & \left. + c_{\text{Al}} f_{\text{Al}}(k, r) \sin(\varphi_{\text{Al}}(k, r)) \right]^2 \\ & + \left[c_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}}(k, r) \cos(\varphi_{\text{Ag}}(k, r)) \right. \\ & \left. + c_{\text{Al}} f_{\text{Al}}(k, r) \cos(\varphi_{\text{Al}}(k, r)) \right]^2, \quad (3) \end{aligned}$$

а сложная функция фазового сдвига

$$\varphi_{\text{com}}(k, r) = \arctg \left[\frac{A + B}{C + D} \right], \quad (4)$$

где

$$A = c_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}}(k, r) \sin(\varphi_{\text{Ag}}(k, r)),$$

$$B = c_{\text{Al}} f_{\text{Al}}(k, r) \sin(\varphi_{\text{Al}}(k, r)),$$

$$C = c_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}}(k, r) \cos(\varphi_{\text{Ag}}(k, r)),$$

$$D = c_{\text{Al}} f_{\text{Al}}(k, r) \cos(\varphi_{\text{Al}}(k, r)).$$

На рис. 3, *b* приведена модельная осциллирующая часть для $M_{4,5}$ -края серебра в бинарном соединении, рассчитанная с использованием формул (2)–(4). При построении модельной осциллирующей части использовались семь координационных сфер для ГПУ-структуры γ -фазы с фактором Дебая–Валлера серебра (рис. 7, *a*). При расчетах использовались теоретические амплитуды и фазы рассеяния [13], с помощью которых удается достаточно хорошо описать экспериментальные осциллирующие части EELFS-спектров. Ввиду отсутствия данных для M -краев в работе [13] функция фазового сдвига на центральном атоме серебра $2\delta_{\text{Ag}}^{l=3}(k)$ была определена из эксперимента для чистого серебра [10]. Наилучшее совпадение модельной и экспериментальной осциллирующих частей было получено с концентрационными коэффициентами $c_{\text{Ag}} = 0.8$, $c_{\text{Al}} = 0.2$. Эти значения несколько отличаются от концентрационных коэффициентов для соединения Ag_2Al , однако точность определения концентрационных коэффициентов таким способом весьма условна при отсутствии нормировки осциллирующей структуры. Тем не менее эти значения качественно показывают, что выделяющаяся при распаде твердого раствора фаза обогащена атомами серебра. Из сравнения кривых, показанных на рис. 3, *b* и *c*, видно хорошее сходство модельной $\chi(k)$ с экспериментальной осциллирующей частью во всем приведенном интервале.

Решение уравнения (2) методом регуляризации представлено на рис. 7, *b*. Полученное решение содержит четыре пика, соответствующих положениям координационных сфер для γ -фазы Ag_2Al . При этом максимумы первых двух пиков совпадают с положениями первых двух координационных сфер на модельной ФРРА. Пики четвертой и пятой координационных сфер находятся на расстояниях, которые отличаются на один шаг сетки (0.025 \AA) от соответствующих координационных сфер модельной ФРРА. Однако при определении количественных значений из регуляризованного решения следует ориентироваться лишь на первые две координационные сферы. Пики на регуляризованном решении, соответствующие координационным сферам выше чем вторая, имеют только качественное сходство с модельной ФРРА. Хотя для случая чистых компонентов не удалось получить правильные положения даже для вторых координационных сфер, этот результат, на наш взгляд, неслучаен.

Подтверждение этому дает Фурье-образ, который показывает присутствие значительного вклада в осциллирующей структуре от дальних координационных сфер. Для первых двух пиков регуляризованного решения удается получить симметричную форму благодаря учету атомов алюминия в ближайшем окружении атомов серебра. Этот факт подтверждает априорное положение о том, что парциальные расстояния до первых двух координационных сфер для пар Ag–Ag, Ag–Al одинаковы.

Таким образом, полученные функции радиального распределения вокруг атомов серебра и алюминия позволяют сделать вывод о состоянии полностью распавшегося твердого раствора в приповерхностных слоях. При этом в ближайшем атомном окружении алюминия находится только алюминий, тогда как вокруг атомов серебра присутствуют как атомы серебра, так и атомы алюминия, причем с большой достоверностью можно говорить о равновероятном распределении атомов разных сортов в кристаллической решетке γ -фазы.

Итак, использование методики исследования структуры поверхности твердого тела с помощью стандартного электронно-зондового оборудования позволяет получать информацию о приповерхностных слоях твердых тел. В работе получены экспериментальные спектры энергетических потерь электронов для K -края алюминия и $M_{4,5}$ -края серебра в распавшемся твердом растворе Al–20 wt.% Ag, а также для таких же краев чистых поликристаллических образцов алюминия и серебра. Выделены осциллирующие части и решена задача определения ФРРА в приповерхностных слоях при глубине анализируемого слоя 20 Å.

Определено, что положения первых координационных сфер алюминия и серебра для глубины анализируемого слоя порядка 20 Å не отличаются от объемных межатомных расстояний. Для случая сложного бинарного соединения с помощью ФРРА вокруг атомов различных сортов удалось показать, что состояние образца в приповерхностном анализируемом слое соответствует полностью распавшемуся твердому раствору с выделением на фоне матрицы алюминия фазы состава, близкого к Ag_2Al .

Список литературы

- [1] M. De Crescenzi. Surf. Sci. Rep. **21**, 89 (1995).
- [2] M. De Crescenzi, L. Papagno, G. Chiarello, R. Scarmozzino, E. Colavita, E. Rosei, S. Mobilio. Solid State Commun. **40**, 616 (1981).
- [3] A.H. Kadikova, N.V. Ershov, A.L. Ageev, Yu.V. Ruts, S.P. Sentemov. Phys. Stat. Sol. (a) **122**, K143 (1990).
- [4] A.H. Kadikova, Yu.V. Ruts, N.V. Ershov, A.L. Ageev. Solid State Commun. **82**, 11, 871 (1992).
- [5] D.V. Surnin, A.E. Denisov, Yu.V. Ruts. J. de Phys. IV **7**, C2-577 (1997).
- [6] Yu.A. Babanov, V.R. Shvetsov. Phys. Stat. Sol. (b) **131**, K1 (1985).
- [7] Yu.A. Babanov, V.R. Shvetsov. J. de Phys. IV **47**, C8-37 (1986).
- [8] Yu.A. Babanov, N.V. Ershov, V.R. Shvetsov, A.V. Serikov, A.L. Ageev, V.V. Vasin. J. Non-Cryst. Sol. **79**, 1 (1986).
- [9] D.R. Penn. Phys. Rev. **B35**, 2, 482 (1987).
- [10] В.А. Шамин, А.Х. Кадикова, Ю.В. Рац. ФММ **83**, 5, 47 (1997).
- [11] Л.Ф. Мондельфо. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Металлургия, М. (1979). 640 с.
- [12] Г. Шульце. Металлофизика. Мир, М. (1971). 503 с.
- [13] A.G. McKale, B.W. Veal, A.P. Paulikas, S.-K. Chan, G.S. Knapp. J. Am. Chem. Soc. **110**, 3763 (1988).