

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

Бжихатлов Кантемир Чамалович

**Поверхностная сегрегация и ее влияние на некоторые свойства
нанослоев на поверхности твердых растворов меди с марганцем,
германием и алюминием**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур,
атомная и молекулярная физика

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель,
доктор физико-математических наук,
профессор Шебзухов Азмет-гери Аюбович

Нальчик – 2017

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Поверхностная сегрегация в бинарных и многокомпонентных системах	11
1.1. Общие сведения о поверхностной сегрегации и ее проявлениях в различных физико-химических процессах	11
1.2. Критерии поверхностной сегрегации и поверхностной активности компонентов.....	15
1.3. Теории поверхностной сегрегации.....	22
1.4. Основные экспериментальные методы исследования поверхностной сегрегации в бинарных и многокомпонентных системах.....	27
1.5. Результаты теоретических и экспериментальных исследований поверхностной сегрегации компонентов в медных сплавах	29
1.5.1. Исследования сегрегации примесной серы на поверхности меди	29
1.5.2. Исследование сегрегации на поверхности сплавов Cu-Mn, Cu-Al и Cu-Ge	31
1.6. Выводы из первой главы. Постановка задач работы.....	36
Глава 2. Поверхностная сегрегация в бинарных твердых растворах меди с марганцем, германием и алюминием	39
2.1. Экспериментальная установка и методики эксперимента для комплексного исследования поверхности методами	39
2.1.1. Сверхвысоковакуумная установка для комплексного исследования поверхности методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ	39
2.1.2. Образцы в моно- и поликристаллических состояниях и подготовка поверхности для исследования.....	42

2.1.3. Запись спектров ЭОС, ХПЭЭ и дифракционных картин. Расчет концентрации по данным ЭОС	50
2.1.4. Методика измерения температурной и временной зависимости состава поверхности.....	52
2.2. Экспериментальные исследования поверхностной сегрегации на грани (100) Cu с 4 ат.% Mn и на поверхности поликристалла с 22,5 ат.% Mn методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ.....	53
2.2.1. Температурная зависимость состава поверхности моно- и поликристалла Cu-Mn по данным ЭОС	53
2.2.2. Спектры ХПЭЭ (100) Cu–4 ат. % Mn и Cu–22,5 ат.% Mn в зависимости от температуры отжига	55
2.2.3. Спектры ХПЭЭ (100) Cu–4 ат. % Mn и Cu–22,5 ат.% Mn в зависимости от энергии первичного пучка	62
2.2.4. Дифракционные картины поверхности сплава (100) Cu 4 ат.% Mn	73
2.3. Поверхностная сегрегация на грани (111) Cu с 2 ат.% Ge и грани (111) Cu с 10 ат.% Al	82
2.3.1. Температурная зависимость концентрации добавки на поверхности сплавов Cu-2 ат. % Ge и Cu-10 ат. % Al.....	82
2.3.2. Температурная зависимость спектров ХПЭЭ и дифракционные картины грани (111) Cu с 2 ат.% Ge.....	83
2.4. Выводы из второй главы	87
Глава 3. Хемосорбция серы и кислорода на поверхности меди и твердых растворов меди с германием и алюминием в моно- и поликристаллических состояниях.....	90
3.1. Температурная зависимость концентрации серы на грани (111) и поверхности поликристалла меди	90

3.2. Изучение процесса формирования сульфидов на поверхности меди и медных сплавов в монокристаллическом состоянии методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ	95
3.2.1. ДМЭ картины и спектры ХПЭЭ грани (111) Cu с примесью серы при различных температурах	95
3.2.3. Спектры ХПЭЭ грани (111) Cu при наличии серы в зависимости от времени отжига	101
3.2.4. Спектры ХПЭЭ грани (111) Cu при наличии серы в зависимости от энергии первичного пучка	104
3.3. Фазовый состав и морфология поверхности медных сплавов после экспозиции в кислородной среде	107
3.3.1. Рентгенофазовый состав поверхности медных сплавов	107
3.3.2. Морфология поверхности медных сплавов по данным СЭМ	110
3.4. Выводы по главе 3	114
Глава 4. Расчет ряда характеристик поверхностного слоя бинарных твердых растворов марганца, германия и алюминия в меди по данным ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ	116
4.1. Разработка программных модулей для расчета ряда физических характеристик поверхности по данным ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ	116
4.1.1. Программный модуль для расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС	116
4.1.2. Программный модуль для расчета диффузионных характеристик по данным ЭОС	124
4.1.3. Программный модуль для измерения интенсивности дифракционных рефлексов	128
4.1.4. Программа для расчета динамических характеристик по данным ДМЭ	133

4.1.5. Программа для расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения по дифракционным картинам.....	135
4.2. Расчет поверхностного натяжения и адсорбции компонентов медных сплавов с использованием данных, полученных методом ЭОС	137
4.3. Нахождение значений термодинамической активности, коэффициента активности и энергии сегрегации компонентов в поверхностном слое медных сплавов по экспериментальным данным, полученным методом ЭОС.....	143
4.4. Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения, температуры Дебая и среднеквадратичных смещений атомов на поверхности медных сплавов в твердом состоянии по данным ДМЭ	148
4.4.1. Температура Дебая и СКС поверхности (100) Cu-4 ат. % Mn ...	148
4.4.2. Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения	150
4.5. Электронная плотность на поверхности бинарных сплавов на основе меди по данным СХПЭЭ.....	151
4.6. Выводы по главе 4.....	153
5. Общие выводы	156
Литература	159

Введение

Актуальность темы

Поверхностная сегрегация в многокомпонентных сплавах приводит к изменению состава ультратонкого (наноразмерного) приповерхностного слоя и при определенных условиях может вызвать реконструкцию поверхности. Эти процессы заметно влияют на физико-химические свойства приповерхностной области, что бывает критичным для приборов микро и наноэлектроники. При этом, информация о параметрах сегрегации позволяет прогнозировать изменение состава и создавать поверхностные слои с заданными свойствами, что в свою очередь позволяет конструировать новые приборы. Поверхностная сегрегация наблюдается для бинарных систем на основе меди, в том числе и на поверхности исследуемых в данной работе систем Cu-S, Cu-Mn, Cu-Ge и Cu-Al.

Медь и сплавы на ее основе и достаточно широко применяются в производстве приборов микро- и наноэлектроники, в том числе и в качестве межсоединений. Кроме того, бинарные сплавы на основе меди обладают рядом свойств, позволяющих расширить область применения данного металла. В частности, ультратонкие пленки системы Cu-Mn привлекают повышенное внимание благодаря их способности формировать двумерные сплавы с дальним магнитным порядком. Такие пленки представляют интерес в технологии «самоформирующегося» диффузионного барьера. Не менее перспективными являются ультратонкие пленки сульфида меди, которые широко используются в различных современных устройствах, таких как солнечные элементы (в качестве прозрачной составляющей гетероперехода p-Cu_{1,8}S - n-ZnS), полупроводниковые фотоэлементы, ионные проводники, фото- и термопреобразователи, поляризаторы инфракрасного излучения и лазеры с перенастраиваемой частотой излучения.

Для анализа структуры, состава и физико-химических процессов в наноразмерных слоях на поверхности многокомпонентных сплавов более всего подходят неразрушающие методы, например, электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и

дифракция медленных электронов (ДМЭ). Эти методы позволяют получать информацию на атомно-электронном уровне при этом не нарушают структуру и состав поверхности исследуемого образца.

Цель работы

Цель настоящей работы состоит в изучении процесса термостимулированной сегрегации и ее влияния на физические свойства поверхности медных сплавов с различными добавками методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов провести комплексное исследование состава, структуры и электронных свойств наноразмерных слоев, формирующихся в процессе термостимулированной сегрегации на поверхности сплавов Cu-Mn, Cu-Al и Cu-Ge в реальных условиях.

2. Провести экспериментальное исследование кинетики формирования поверхностных фаз на поликристаллической и монокристаллической меди.

3. Разработать программные модули для автоматизации расчетов термодинамических и динамических параметров поверхности образца по данным ЭОС и ДМЭ.

4. Рассчитать поверхностное натяжение, адсорбция компонентов, коэффициенты активности и энергия сегрегации в сплавах на основе меди.

5. Рассчитать динамические свойства поверхностного слоя медно-марганцевых сплавов.

Научная новизна

В ходе выполнения работы получены следующие результаты, обладающие признаками научной новизны:

1. Рассчитаны термодинамические свойства поверхности монокристаллов, (100) Cu-4 ат. % Mn, (111) Cu-10 ат.% Al и (111) Cu-2 ат.% Ge по данным ЭОС.

2. Установлен режим формирования двумерной фазы Cu₂S на поверхности монокристаллической меди с малой примесью серы.

3. Определены динамические характеристики поверхности монокристаллического сплава (100) Cu-4 ат. % Mn.

Теоретическая значимость работы

Данные о составе, атомно-электронной структуре и фазовых переходах в наноразмерных слоях, формирующихся при поверхностной сегрегации, могут представлять интерес для нанoeлектроники, нанотехнологии и создания наноматериалов. Новые данные о закономерностях поверхностной сегрегации могут быть использованы для построения теоретических моделей поверхности твердого тела.

Практическая значимость работы

Полученные данные о влиянии примесей и отжига на поверхность меди позволят создавать тонкие слои с заданными свойствами: диффузионные барьеры, элементы гетеропереходов и защитные пленки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Поверхностная сегрегация в бинарных сплавах меди с марганцем, алюминием и германием в моно- и поликристаллических состояниях, по данным ЭОС, зависит от температуры, объемного состава, кристаллографической ориентации грани и особенностей приготовления поверхности образцов.

2. Атомная структура и электронные характеристики поверхности бинарных твердых растворов Cu с Mn, Al и Ge, определенная методами ДМЭ и СХПЭЭ, изменяется при перераспределении компонентов между поверхностью и объемом в результате поверхностной сегрегации.

3. Поверхностная сегрегация Mn, Al и Ge в бинарных сплавах меди сопровождается изменением поверхностного натяжения, адсорбции (N-вариант), температурного коэффициента поверхностного натяжения и термодинамической активности компонентов.

4. Экспозиция в кислородной среде медных сплавов с Mn, Al и Ge и сегрегация серы из объема меди, по данным ЭОС, ДМЭ и СХПЭЭ, приводит к фазообразованию на поверхности при различных температурах

5. Термостимулированная поверхностная сегрегация вызывает изменение динамических характеристик поверхности монокристалла твердого раствора (100) Cu-4 ат. % Mn (температура Дебая и среднеквадратичные смещения).

Личный вклад автора

Диссертантом подготовлены образцы моно- и поликристаллических сплавов медь-марганец и проведены измерения методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ. Кроме того, разработаны программные модули для автоматизации расчетов параметров поверхности по данным ЭОС и ДМЭ. В опубликованных статьях всем соавторам принадлежат примерно равные доли творческого участия. Выводы, сделанные в данной работе, принадлежат автору.

Апробация результатов

Основные результаты, полученные в работе, докладывались и обсуждались на следующих международных научных конференциях: Международная научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Перспектива 2010» (Нальчик, 2010); Первый Междисциплинарный, международный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы (МГФП-1)-(ПВРТ-1)» (г. Нальчик – п. Лоо, 2011); IV Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2011); 14-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» - ОМА-14 (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2011); 15-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» - ОМА-15 (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2012); Международный междисциплинарный, симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ И ФП). «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP&PT) (г. Нальчик – п. Лоо, 2012); V Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2012); VIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Курск, 2011); IX Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Астрахань, 2012); VI

Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014); Международная научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Перспектива 2015» (Нальчик, 2015); VII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2015); Пятый международный междисциплинарный, симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ И ФП). «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP&PT) (г. Нальчик – Ростов на Дону – Грозный – п. Южный, 2015); VIII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2016); VI Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты студентов, аспирантов и молодых ученых» (Нальчик, 2016); Международная научно-практическая конференция «Интеллектуальные системы и микросистемная техника» (пос. Эльбрус, 2017); IX Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2017).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 9 статьях в научных журналах (5 из которых в журналах, рекомендованных ВАК) и материалах 23 конференции.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору Шебзухову А.А. за внимание и интерес к настоящей работе и кандидату физико-математических наук Сергееву И.Н. за помощь при проведении экспериментальных исследований.

Глава 1. Поверхностная сегрегация в бинарных и многокомпонентных системах

1.1. Общие сведения о поверхностной сегрегации и ее проявлениях в различных физико-химических процессах

Под поверхностной сегрегацией в бинарных и многокомпонентных системах понимается процесс, который приводит к изменению состава тонкой поверхностной зоны между фазами в результате перераспределения компонентов. Такое поведение компонентов характерно для гетерогенных систем, содержащие неоднородные области между соприкасающимися фазами. При этом надо иметь в виду, что такая неоднородность имеет протяженность порядка межчастичных расстояний в сосуществующих фазах.

Количественной характеристикой поверхностной сегрегации компонентов является концентрация компонентов в межфазном слое, которая связана с составом сосуществующих объемных фаз и другими параметрами состояния системы (температура, давление, поверхностное натяжение). Для многокомпонентной (n-компонентной) системы, содержащей фазы (α) и (β), разделенные плоским межфазным (переходным) слоем, зависимость между этими величинами определяется следующим уравнением [1]

$$\omega d\sigma = \left(S_{\alpha\beta} \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} - S_{\alpha\sigma} \right) dT + \sum_{i,k=1}^{n-1} \left[(x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}) \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} - (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) \right] g_{ik}^{(\alpha)} dx_k^{(\alpha)}, \quad (1.1)$$

где σ – поверхностное (межфазное) натяжение, ω – площадь поверхности (на моль), $S_{\alpha m}$ и $v_{\alpha m}$ – изменение энтропии и объема соответственно при образовании одного моля фазы (m) ($m = \beta, \sigma$) из бесконечно большого количества фазы (α), T – температура, $g_{ik} = \frac{d^2 g}{dx_i dx_k}$, g – термодинамический потенциал Гиббса (на моль).

Для бинарной системы ($n=2$), состоящей из конденсированной фазы (α) и паровой фазы (β), в изотермических условиях из (1.1) следует

$$x_i^{(\sigma)} \approx x_i^{(\alpha)} - \frac{\omega}{g_{ii}^{(\alpha)}} \left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T, \quad (1.2)$$

Согласно условиям устойчивости величины $g_{ii}^{(\alpha)} > 0$ и поскольку ω является положительной величиной, из (1.2) следует, что $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\alpha)}$ при условии $\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} < 0$.

В общем случае между концентрациями $x_i^{(\alpha)}$, $x_i^{(\beta)}$ и $x_i^{(\sigma)}$ могут быть самые разные количественные соотношения.

Другой характеристикой распределения компонентов в гетерогенной системе является адсорбция компонентов, которая определяется как поверхностная плотность избытка этого компонента (избыток масс или числа частиц (молей) на единице площади поверхности). Поверхностная концентрация или адсорбция того или иного компонента, хотя и характеризуют, в принципе, один и тот же процесс перераспределения компонентов в системе, отличаются по численным значениям и имеют разные единицы измерения. Связь между этими величинами может быть установлена с использованием выражения (1.2) и адсорбционного уравнения Гиббса, которое имеет вид

$$d\sigma = -\bar{S}dT - \sum_i^n \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.3)$$

где Γ_i – адсорбция i -го компонента, \bar{S} – поверхностная плотность избытка энтропии, μ_i – химический потенциал i -го компонента.

В изотермических условиях ($T = \text{const}$) для бинарной системы из (1.3) имеем

$$d\sigma = -\Gamma_i d\mu_i - \Gamma_j d\mu_j, \quad (1.4)$$

Если воспользоваться разделяющей поверхностью, положение которой определяется условием $\Gamma_j = 0$ из (1.4) получаем

$$\Gamma_i^{(j)} = - \left(\frac{d\sigma}{d\mu_i} \right)_T, \quad (1.5)$$

Для предельно разбавленных (или предельных) растворов из (1.2) и (1.5) имеем соответственно

$$\omega \left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T = - \frac{RT}{x_i^{(\alpha)} x_j^{(\alpha)}} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}), \quad (1.6)$$

$$\Gamma_i^{(j)} = - \frac{x_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T, \quad (1.7)$$

При $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\alpha)}$ из (1.6) имеем $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T < 0$, которое, в свою очередь, в соответствии с (1.7) приводит к условию $\Gamma_i^{(j)} > 0$

В тех случаях, когда нельзя пренебречь содержанием вещества в одной из фаз (как это делалось при записи (1.2)) и необходимо принимать во внимание вклад обеих сосуществующих фаз в формировании свойств межфазного слоя вместо (σ) будет иметь место соотношение

$$\omega \left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T = RT \frac{x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\alpha)} (1 - x_i^{(\alpha)})} \left(\frac{v_{02}^{(\sigma)} - v_{02}^{(\alpha)}}{v_{02}^{(\beta)} - v_{02}^{(\alpha)}} \cdot \left[\frac{1 + (s_{\alpha\sigma} - 1)x_i^{(\sigma)}}{1 + (s_{\alpha\beta} - 1)x_i^{(\beta)}} \right] - \frac{x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}} \right), \quad (1.8)$$

$$s_{\alpha\sigma} = (v_{01}^{(\sigma)} - v_{01}^{(\alpha)}) / (v_{02}^{(\sigma)} - v_{02}^{(\alpha)}), \quad (1.9)$$

$$s_{\alpha\beta} = (v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)}) / (v_{02}^{(\beta)} - v_{02}^{(\alpha)}), \quad (1.10)$$

где $v_{0i}^{(\xi)}$ - молярный объем чистого компонента i в фазе (ξ) ($\xi = \alpha, \beta, \sigma$).

Поверхностная (межфазная) сегрегация проявляется во многих процессах, протекающих в гетерогенных системах и непосредственно влияет на многие свойства, связанные с составом. Особенно велика роль поверхностной (межфазной) сегрегации при формировании эмиссионных свойств материалов, адгезионных характеристик границ разделов, разрушении твердых тел в различных средах. Так, широкую известность получило явление адсорбционного понижения прочности вещества, названное эффектом Ребиндера [2]. В основе этого эффекта лежит накопление на поверхности атомов определенного сорта (поверхностно-активное вещество), которое происходит в результате поверхностной сегрегации таких атомов. Поверхностная сегрегация – это сложное

физико-химическое явление и результаты его изучения важны не только для фундаментальной науки, но и для решения сугубо практических задач

Авторы работы [2] показали, что поверхностную сегрегацию отдельных компонентов, являющихся причиной понижения прочности, можно использовать для создания высокопрочных материалов. С использованием результатов исследований поверхностной сегрегации в многокомпонентных и многофазных системах успешно решаются задачи по повышению механической прочности и увеличению срока службы катализаторов, разрабатываются технологические процессы облегчения деформации и разрушения твердых тел. Известные факты самопроизвольного превращения монокристаллов в поликристаллы также успешно объясняются с использованием закономерностей поверхностной (межфазной) сегрегации атомов.

Другим направлением успешного использования результатов фундаментальных исследований в области поверхностной сегрегации является разработка передовых технологий по разделению и очистке вещества [3]. Известные методы разделения, к которым относятся перегонка, экстракция и перекристаллизация, основаны на разнице составов сосуществующих объемных фаз. Наряду с ними, успешно разрабатываются методы, основанные на разнице составов объемных фаз и поверхностного слоя, которая устанавливается в результате поверхностной сегрегации отдельных компонентов системы. Уже разработаны и широко используются методы поверхностного разделения вещества, в том числе пенные, пузырьковые, адсорбционные и другие.

Геттерирование быстро диффундирующих примесей в полупроводниках широко используемое при производстве изделий микроэлектроники также основано на использовании поверхностной (межфазной, межзеренной) сегрегации атомов [4].

Избирательная сегрегация компонентов в бинарных и многокомпонентных сплавах на границах зерен поликристаллов (межзеренная сегрегация) известна уже давно и результатам ее изучения посвящен ряд научных статей (например, работа [5]).

Поверхностная (межфазная) сегрегация играет определяющую роль в процессах твердофазного спекания и спекания в присутствии жидкой фазы [6], широко используемые при получении многих перспективных материалов, в том числе металлокерамических изделий. Спекание является сложным процессом, обусловленным рядом физико-химических явлений. Поверхностная (межфазная) сегрегация компонентов при этом является одним из основных факторов минимизации свободной энергии системы.

Значительную роль играет поверхностная (межфазная) сегрегация в процессах получения адгезионно прочных покрытий и создании приборов на основе структур: металл-диэлектрик-полупроводник, металл-диэлектрик-металл, металл-полупроводник [7].

В последнее время интенсивно и широким фронтом ведутся исследования в области разработки перспективных нанотехнологий, создании наноматериалов с уникальными свойствами и приборов и устройств наноэлектроники (нанотранзисторы на квантовых точках, триггеры перекрестного исполнения, квантовые компьютеры и др.) [8]. Трудно переоценить роль поверхностной (межфазной) сегрегации в решении актуальных проблем по этим направлениям. Успехи в наноинженерии и нанотехнологиях зависят в том числе и от того, насколько быстро и качественно будут проведены исследования по поверхностной (межфазной) сегрегации в микро и наносистемах.

1.2. Критерии поверхностной сегрегации и поверхностной активности компонентов

В литературе по поверхностным явлениям значительное внимание уделяется поиску критерия, позволяющего предсказывать характер влияния малой добавки на поверхностное натяжение растворителя. Такой критерий называется критерием предельной поверхностной активности (часто опускается слово «предельное») и определяется предельным значением производной

$K_i = \left(\frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{T, x_i \rightarrow 0}$. Если i -й компонент в данном растворителе (компонент j)

понижает поверхностное натяжение $K_i < 0$, то такая добавка является поверхностно активным веществом (ПАВ) по отношению к данному растворителю. Добавки, для которых характерно положительное значение ($K_i > 0$), называются поверхностно инактивными веществами.

В настоящее время известно несколько критериев поверхностной активности, предложенные рядом авторов в разное время. Одним из таких критериев является критерий обобщенных моментов, предложенный Семенченко В.К. [9]. Согласно этому критерию примесь поверхностно активна если $m_i < m_j$, где $m = eZ/r$, Z – валентность атома, e – элементарный заряд, r – радиус иона. Добавка поверхностно инактивна при условии $m_i > m_j$. Указанный критерий был усовершенствован Задумкиным С.Н. [10], который предложил вместо обобщенного момента (отношения заряда иона к его радиусу) использовать статистический адсорбционный момент, определяемый как потенциал нейтрального атома на расстоянии от ядра, равном радиусу Гольдшмидта для координационного числа 12. При этом $m = \frac{eZ}{r} \varphi(r_0)$, где $\varphi(r_0)$ находится из решения уравнения Томаса – Ферми. Корольковым А.М. [11] предложен критерий, согласно которому добавка поверхностно инактивна при условии $v_{\text{доб}} > v_{\text{раст}}$, где v – атомный объем. Ребиндер П.А. [12] предложил добавку считать поверхностно-активным веществом если ее температура плавления меньше температуры плавления растворителя.

Жуховицкий А.А. [13] предложил при определении характера влияния добавки на поверхностное натяжение растворителя руководствоваться значением поверхностного натяжения добавки $\sigma_{\text{доб}}$ и растворителя $\sigma_{\text{раст}}$. При условии $\sigma_{\text{доб}} < \sigma_{\text{раст}}$ добавка поверхностно активна по отношению к данному растворителю.

В работе [14] предложено руководствоваться так называемым $\varepsilon^* - \sigma^*$ представлением для предсказания характера сегрегации атомов того или иного

сорта в растворителе. Величины, фигурирующие в этом критерии определяются в виде $\varepsilon^* = \varepsilon_{ii} / \varepsilon_{jj}$, $\sigma^* = r_{0i} / r_{0j}$, где ε_{ii} и ε_{jj} – энергии соответствующие минимумам потенциальных кривых парного взаимодействия, r_{0i} и r_{0j} – радиус атомов (атомами i -го типа являются атомы добавки, а j -го сорта – атомы растворителя). На плоскости $\varepsilon^* - \sigma^*$ имеется параболическая кривая, которая разграничивает область, где имеется поверхностная сегрегация малой примеси и где ее нет. При этом учитываются эффекты, связанные с разорванными связями и упругой деформацией. Авторы [14] показали, что учет релаксации атомов растворителя вокруг примесного атома в объеме и на поверхности мало изменяет положение потенциальной кривой, разграничивающей области наличия и отсутствия поверхностной сегрегации.

Для предсказания тенденции к поверхностной сегрегации того или иного компонента объемной фазы можно использовать соответствующие уравнения изотермы состава поверхностного слоя. В простейшем случае для системы жидкий раствор-пар вдали от критических условий имеем [1]

$$\left(\frac{dx_i^{(\sigma)}}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T \approx \frac{g_{ii}^{(\alpha)}}{g_{ii}^{(\sigma)}} \left[1 - \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dx_i^{(\alpha)}} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) \right], \quad (1.11)$$

Для очень малых значений концентраций i -го компонента в такой системе из последнего следует

$$\left(\frac{dx_i^{(\sigma)}}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_{T, x_i \rightarrow 0} \approx \frac{g_{ii}^{(\alpha)}}{g_{ii}^{(\sigma)}}, \quad (1.12)$$

В случае предельно разбавленных растворов можно полагать, что $g_{ii}^{(\alpha)} / g_{ii}^{(\sigma)} = x_i^{(\sigma)} / x_i$. В таком случае из (1.12) получим

$$x_i^{(\sigma)} = K x_i^{(\alpha)}, \quad (1.13)$$

где K – постоянная интегрирования. При $K > 1$, в соответствие с (1.13), будет иметь место сегрегация i -го компонента на поверхности.

Для нахождения аналитического выражения для K обратимся к зависимости поверхностного натяжения от состава в изотермических условиях. Для

рассматриваемого случая (предельно разбавленный раствор) уравнение изотеры поверхностного натяжения имеет вид

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \cdot \ln \left(\frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} \right), \quad (1.14)$$

где σ_{0i} – поверхностное натяжение i -го компонента в чистом состоянии. Записывая (1.14) дважды для $i = 1$ и $i = 2$ и приравнивая правые части этих соотношений получим

$$\lim_{x_i^{(\sigma)} \rightarrow 0} \frac{x_i^{(\sigma)}}{x_i^{(\alpha)}} = K = \exp \left[\frac{(\sigma_{02} - \sigma_{01})\omega_{01}}{RT} \right], \quad (1.15)$$

Из последнего следует, что $K > 1$ (или $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\alpha)}$) при условии $\sigma_{01} < \sigma_{02}$, что совпадает с критерием поверхностной активности $\left(\left(\frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{T, x_i \rightarrow 0} \right)$

Жуховицкого А.А.

Можно в более общем виде показать взаимосвязь критерия поверхностной сегрегации с критерием поверхностной активности. При $K < 0$ добавка понижает поверхностное натяжение растворителя и является поверхностно-активным веществом (ПАВ). Из (1.2) имеем

$$x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)} = -\frac{\omega}{g_{ii}^{(\alpha)}} \left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T, \quad (1.16)$$

Из (1.16) следует, что концентрация в поверхностном слое $x_i^{(\sigma)}$ будет больше объемной концентрации этого компонента (добавка сегрегирует на поверхность) при $\left(\frac{d\sigma}{dx_i^{(\alpha)}} \right)_T < 0$ (то есть добавка является поверхностно-активным веществом). Из изложенного выше можно заключить, что в предельном случае все качественные критерии предельной поверхностной активности также будут являться и качественными критериями поверхностной сегрегации.

Поверхностное натяжение связано с теплотой фазового перехода между сосуществующими фазами (например, теплота сублимации) металла H_{0i} , так имеет место выражение [15]

$$\sigma = \frac{\Delta z}{z} \cdot \left(\frac{H}{\omega} \right), \quad (1.17)$$

где z – координационное число в объеме, а $\Delta z = z - z^{(\sigma)}$ – разность координационных чисел в объеме и на поверхности. Из этого выражения, принимая равными ω_{0i} и ω_{0j} , получим

$$x_i^\sigma \approx x_i \cdot \exp \left(\frac{\frac{\Delta z}{z} \cdot (H_{0j} - H_{0i}) \cdot \omega_{0i}}{RT} \right), \quad (1.18)$$

Из (1.18) видно, что i -ый компонент будет сегрегировать при условии $H_{0i} < H_{0j}$ (согласно критерию теплоты сублимации).

Если использовать изотермы σ , в которых учитывается межатомное взаимодействие [15] и продифференцировать их при $x_i \rightarrow 0$ получим следующее выражения для поверхностной сегрегации i -го компонента в матрице j -го компонента

$$\sigma_{0i} < \sigma_{0j} + \Delta\sigma, \quad (1.19)$$

где $\Delta\sigma$ определяется как

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta z}{2} \cdot n^{(\sigma)} Q = \frac{\Delta z}{2} \cdot \frac{Q}{\omega_{0i}}, \quad (1.20)$$

Q – энергия смешения, $n^{(\sigma)}$ – число частиц на 1 см^3 поверхности.

Уравнение Жуховицкого для поверхностного натяжения реального раствора имеет вид [16]

$$\sigma = \sigma_{0i} + \frac{RT}{\omega_{0i}} \cdot \ln \left(\frac{a_i^\sigma}{a_i} \right), \quad (1.21)$$

где $a_i = f_i \cdot x_i$ – термодинамическая активность i -го компонента, f_i – коэффициент термодинамической активности этого компонента. Из данного выражения можно получить следующую изотерму поверхностной сегрегации

$$\frac{x_i^\sigma}{(1 - x_i^\sigma)^\gamma} = \frac{x_i}{(1 - x_i)^\gamma} \cdot \frac{f_i}{f_i^\sigma} \cdot \left(\frac{f_j^\sigma}{f_j} \right)^\gamma \cdot \exp \left(\frac{(\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \cdot \omega_{0i}}{RT} \right), \quad (1.22)$$

В нулевом приближении теории регулярных растворов f_i выражается в виде

$$f_{i,j} = \exp\left(\frac{(1-x_{i,j})^2 \cdot Q}{RT}\right), \quad (1.23)$$

Энергия смешения в поверхностном слое в модели разорванных связей рассчитывается в виде

$$Q^{(\sigma)} \approx \frac{z^{(\sigma)}}{z} \cdot Q, \quad (1.24)$$

На основе (1.22) с учетом (1.23) и (1.24) для предельно разбавленного раствора состав поверхности можно получить

$$x_i^\sigma \approx x_i \cdot \exp\left(\frac{\frac{\Delta z}{z} \cdot Q + (\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \cdot \omega_{0i}}{RT}\right), \quad (1.25)$$

Из (1.25) следует, что сегрегация компонента с меньшим значением σ усиливается при положительных значениях энергии смешения, и, соответственно, ослабляется при отрицательных значениях.

На поверхностную сегрегацию может влиять деформация решетки вследствие различия размеров атомов примеси и матрицы. В общем виде энергия упругой деформации решетки имеет вид

$$E_{\text{упр}} = AGv \left(\frac{1}{v} \frac{dv}{dx_i} \right)^2 \cdot D(x_i), \quad (1.26)$$

где A – численный коэффициент, G – модуль сдвига, v – молярный объем, $D(x_i)$ – функция концентрации. Для предельно разбавленных растворов, согласно Фриделю, энергия упругой деформации принимается [14]

$$E_{\text{упр}} = \frac{24 \cdot \pi \cdot K_i G_j r_j^3 r_i (\sigma^* - 1)^2}{3 \cdot K_i r_i + 4 \cdot G_j r_j}, \quad (1.27)$$

где K_i – объемный модуль упругости растворенного вещества, G_j – модуль сдвига растворителя, r – радиусы атомов, $\sigma^* = r_{0i}/r_{0j}$. В результате состав поверхности, обусловленный упругой деформацией, выражается в виде

$$x_i^\sigma \approx x_i \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{упр}}}{RT}\right), \quad (1.28)$$

Отметим, что согласно выражению (1.16), энергия упругой деформации всегда положительна и поверхность обогащается растворенным веществом независимо от соотношения радиусов атомов примеси и матрицы. При этом в работе [17] предполагается, что не вся энергия $E_{\text{упр}}$ идет на обогащение поверхности.

В работе [18] отдельно учтены вклады в поверхностную сегрегацию от числа разорванных связей, теплоты смешения и деформации решетки. В приближении монослоя и регулярного раствора формула имеет вид

$$\frac{x_i^\sigma}{(1-x_i^\sigma)} = \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \cdot \frac{x_i}{(1-x_i)}, \quad (1.29)$$

где ΔH_i выражается как

$$\begin{aligned} \Delta H_i = & \frac{1}{2} \Delta z \cdot (\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}) + \frac{2 \cdot \Delta H_c}{z \cdot x_i \cdot (1-x_i)} \cdot \left(\Delta z \cdot \left(x_i - \frac{1}{2} \right) - 2 \cdot \left(\frac{z}{2} - z^{(\sigma)} \right) \cdot (x_i - x_i^{(\sigma)}) \right) + \\ & + \frac{6 \cdot \pi \cdot \bar{r}}{(1+\alpha) \cdot \chi} \cdot (r_i - r_j)^2 \cdot (2 \cdot x_i - 1) \end{aligned} \quad (1.30)$$

где $\bar{\alpha} = \frac{(1+\bar{v}) \cdot r_i}{2(1-2\bar{v}) \cdot r_j}$, ε_{ii} ε_{jj} – энергии парного взаимодействия частиц, ΔH_c –

теплота смешения, \bar{v} , χ и r – средние значения коэффициента Пуассона, сжимаемости и атомного радиуса. Последнее слагаемое в (1.30) учитывает вклад деформации решетки по Фриделю.

Отметим, что все приведенные выше критерии относятся к границе конденсированной фазы со своим насыщенным паром. В случае сосуществования двух конденсированных фаз гораздо труднее установить характер распределения малой добавки между сосуществующими объемными фазами (α и β) и межфазным слоем (σ) между ними. В этом случае надо рассматривать возможные варианты соотношений между концентрациями $x_i^{(\alpha)}$, $x_i^{(\beta)}$ и $x_i^{(\sigma)}$, и причины такого распределения добавки в гетерогенной системе.

Авторами работы [19] развита термодинамическая теория для согласованного описания изотерм межфазного натяжения, межфазной сегрегации и работы адгезии в бинарных и многокомпонентных системах. В рамках этой

теории Шебзуховым А.А. проведено совместное рассмотрение распределения малой добавки между объемными фазами и межфазным слоем между ними ($x_i^{(\alpha)}$, $x_i^{(\beta)}$, $x_i^{(\sigma)}$) и ее влияние на межфазное натяжение на границе двух конденсированных фаз. Им показано, что в областях, где $\sigma_{0i} < \sigma_{0j} - \Delta\sigma$ и $\sigma_{0i} > \sigma_{0j} + \Delta\sigma$ имеют место неравенства $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\beta)} > x_i^{(\alpha)}$ (или $x_i^{(\sigma)} > x_i^{(\alpha)} > x_i^{(\beta)}$) и $\left(\frac{d\sigma_{0j}}{dx_i}\right)_{T, x_i \rightarrow 0} < 0$ и $x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)} < x_i^{(\alpha)}$ (или $x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\beta)}$) и $\left(\frac{d\sigma_{0j}}{dx_i}\right)_{T, x_i \rightarrow 0} > 0$, где $\Delta\sigma = \frac{[(\bar{P}_{0i} - \bar{P}_{0j}) \cdot (\bar{v}_{0i}^{(\beta)} - \bar{v}_{0i}^{(\alpha)})]}{2\bar{\omega}_{0i}} > 0$, \bar{P}_{0i} , \bar{P}_{0j} - давления при температурных равновесиях α и β фаз компонентов i и j соответственно, v_{0i} и ω_{0i} - молярный объем и молярная поверхность добавки.

В областях, где имеет место неравенство $x_i^{(\alpha)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\beta)}$ или $x_i^{(\beta)} < x_i^{(\sigma)} < x_i^{(\alpha)}$ могут существовать подобласти, где $\left(\frac{d\sigma_{0j}}{dx_i}\right)_{T, x_i \rightarrow 0} < 0$ и $\left(\frac{d\sigma_{0j}}{dx_i}\right)_{T, x_i \rightarrow 0} > 0$. В свою очередь, указанное выше неравенство (концентрация в межфазном слое является промежуточной по отношению к концентрации в объемных фазах) реализуется при соблюдении условий $(\sigma_{0j} - \Delta\sigma) < \sigma_{0i} < (\sigma_{0j} + \Delta\sigma)$. При этом $\left(\frac{d\sigma_{0j}}{dx_i}\right)_{T, x_i \rightarrow 0} < 0$, если $x_i^{(\sigma)}$ ближе к наибольшему значению концентрации в объемной фазе и $\left(\frac{d\sigma_{0j}}{dx_i}\right)_{T, x_i \rightarrow 0} > 0$, если $x_i^{(\sigma)}$ ближе к наименьшему значению из $x_i^{(\alpha)}$ и $x_i^{(\beta)}$ по сравнению со средним значением $x_i^{(\sigma)} = (x_i^{(\alpha)} + x_i^{(\beta)})/2$.

1.3. Теории поверхностной сегрегации

Для теоретического описания поверхностной сегрегации применяются различные подходы, в том числе с использованием эмпирических и

полуэмпирических соотношений, а также термодинамических, статистическо-механических, электронно-статистических и некоторых других представлений. Наиболее многочисленные работы по поверхностной сегрегации в бинарных и многокомпонентных системах выполнены в рамках термодинамики поверхностных явлений. Так, с использованием термодинамики поверхности в рамках метода слоя конечной толщины И.Д. Ван-дер-Вальсом, Е.А. Гугенгеймом и А.И. Русановым рассмотрены зависимости состава поверхности, который является основной количественной характеристикой поверхностной сегрегации того или иного компонента, от параметров состояния системы. Русановым А.И. [1] получены следующие дифференциальные уравнения для концентрации i -го компонента в плоском поверхностном слое многокомпонентных систем

$$\left(\frac{dx_i^{(\sigma)}}{dx_i^{(a)}}\right)_T = \frac{g_{11}^{(a)}}{g_{11}^{(\sigma)}} \left\{ 1 - \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{\partial a}{\partial x_1}\right)^{(\sigma)} (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(a)}) - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\sigma)} - \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(a)} - \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)^{(\sigma)} v_{a\sigma} \right] \frac{x_1^{(\beta)} - x_1^{(a)}}{v_{a\sigma}} \right\}, \quad (1.31)$$

$$\left(\frac{dx_i^{(\sigma)}}{dx_i^{(a)}}\right)_P = \frac{g_{11}^{(a)}}{g_{11}^{(\sigma)}} \left\{ 1 - \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{\partial a}{\partial x_1}\right)^{(\sigma)} (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(a)}) - \left[\left(\frac{\partial s}{\partial x_1}\right)^{(\sigma)} - \left(\frac{\partial s}{\partial x_1}\right)^{(a)} - \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{\partial a}{\partial x_1}\right)^{(\sigma)} s_{a\sigma} \right] \frac{x_1^{(\beta)} - x_1^{(a)}}{s_{a\sigma}} \right\}, \quad (1.32)$$

При моделировании термодинамических свойств вещества, в том числе при изучении процесса сегрегации в ряде работ используется метод функционала плотности. Авторами статьи [20] моделировалась поверхностная сегрегация в 12 бинарных сплавах на основе палладия. Расчеты проводились с помощью метода псевдопотенциалов в котором электронная структура рассчитывалась с помощью базиса плоских волн (VASP). С помощью описанной модели рассчитана энергия сегрегации (как разница между энергией поверхностных и объемных позиций атомов) для различных атомных слоев. Авторы отмечают, что доступные в

литературе экспериментальные данные хорошо согласуются с проведенными расчетами.

В работе [21] с помощью расчетов, основанных на теории функционала плотности авторы показали, что первый слой пленок InN состоит из слоя азота, что приводит к образованию эпитаксиальных связей между InN (0001) и CeSZ (111) и InN [11-20] и CeSZ [1-10]. Авторами [22] в рамках теории функционала плотности были проведены расчеты для сегрегации Mo в MoNi (111) в присутствии хемосорбированного атомарного кислорода. В расчетах рассматривались ячейки из 54 атомов (6 слоев из 3x3 атомов), разделенных 15 А вакуума. В этой же работе с помощью исследования энергии сегрегации атома Mo в MoNi (111) рассматриваются зависимости состава поверхности и возможной адсорбционно индуцированной сегрегации. Результаты теоретических расчетов показывают, что атомы Mo предпочитают встраиваться в объем для случая чистой поверхности MoNi (111). В случае, когда покрытие кислорода толще, чем 1/9 монослоя атомы Mo сегрегируют на внешний слой.

В рамках такого же приближения авторами [23] исследовалось влияние сегрегации на структурные и электронные свойства поверхности сплава Al-Cu, а в [24] изучалась энергия сегрегации, энергии связи и энергия активации реакции восстановления кислорода для 28 различных сплавов Pt3M с адсорбированным O и OH для, где M - переходный металл.

Метод функционала плотности применяется и при моделировании термодинамических процессов в наночастицах. Так в работе [25] изучалось явление поверхностной сегрегации атомов Au на плоских поверхностях и поверхностях наночастиц сплавов Cu-Au с помощью теории функционала плотности и моделирования методом Монте-Карло. Установлено обогащение золотом внешнего слоя граней (111) и (100) и обогащение двух внешних слоев грани (110). Равновесные наночастицы Cu-Au по прогнозам должны перейти в структуру с обогащенной Au оболочкой, где атомы Au предпочтительно сегрегируют к грани (100) в то время как атомы Cu в основном расположены на грани (111) наночастиц. Результаты моделирования согласуются с

экспериментальными данными. Процесс сегрегации для нанокластеров Ag-Au из 38 атомов моделировался авторами работы [26]. В результате определены структура нанокластеров с различным содержанием золота после сегрегации.

Для описания конкуренции и взаимодействия между явлениями поверхностной сегрегации и химического упорядочения для объема, поверхности и нанокластеров сплавов $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ авторами [27] было выполнено моделирование методом Монте-Карло в рамках модели Изинга. Учитывались эффективные парные взаимодействия до соседних атомов третьего порядка. Авторами введены новые упорядоченные низкотемпературные фазы в объемную фазовую диаграмму Co-Pt. Поверхностная сегрегация приводит к обогащению поверхности платиной без изменения объемного упорядочения для грани (100). Авторы исследовали укороченные октаэдры кластеров из 400 и 1289 атомов. Химическая структура этих нанокластеров сравнивается с объемной фазовой диаграммой и с изотермами сегрегации на бесконечной поверхности граней (111) и (100). Моделирование показало, что фазовая диаграмма ядра кластера имеет асимметрию по сравнению с объемной. Грань (111) нанокластера похожа на грань (111) плоской поверхности, в то время как на гранях (100) нанокластеров присутствуют геометрические нарушения, вызванные сегрегацией. В работе [28] методом Монте-Карло моделируется сегрегация на двойных и тройных системах на основе NiAl. Полученные авторами данные о составе и структуре поверхности после сегрегации согласуются с экспериментальными данными.

В работе [29] была разработана и применена модель поверхностной сегрегации для бинарных сплавов в вакууме и в случае адсорбции и абсорбции газов. Предложенная модель была использована в сочетании с моделью Миедэмы для расчета энтальпии растворения и образования бинарных сплавов и в сочетании с методом вариации кластеров для расчета границ a и b фаз в тройных системах Pd-M-N. Модели сегрегации применялись в диапазоне температур от 298К до 600К для поверхности грани (111) ГЦК кристалла. Модель сегрегации в вакууме применяли для Pd-Au, Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Ni и Pd-Pt. Для этого случая Pd сегрегирует только в сплаве Pd-Pt. При увеличении температуры от 298К до 600К

поверхностная концентрация Pd уменьшалась для всех сплавов. Наблюдались некоторые изменения при изменении грани (111) на (100). Рассчитанные для Pd-Au и Pd-Ag результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассматривалась модель поверхностной сегрегации при адсорбции и хемосорбции газов H_2 , CO и O_2 на Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Ni и Pd-Pt. Предложенная модель позволяет предсказать поверхностную сегрегацию в различных условиях, а полученные результаты показывают, что на это явления влияет множество параметров, учет которых позволит контролировать состав и структуру приповерхностного слоя.

Авторы [30] совмещали численное моделирование и неразрушающие экспериментальные методы для исследования сегрегации индия в слое InGaN. По совместным данным эксперимента и моделирования определен профиль распределения индия по глубине, который с подобной точностью невозможно определить, используя только экспериментальные измерения.

Авторами [31] рассмотрены закономерности поверхностной сегрегации во взаимодействии с проблемами упорядочения в сплавах. В работе [32] в рамках статистической модели Томаса – Ферми исследовались концентрационное распределение в поверхностном слое в бинарных металлических растворах. В работе полубесконечный кристалл рассматривается как система положительно заряженных ионов в узлах решетки и квазисвободных электронов, разбитая на ячейки Вигнера – Зейтца (S – сферы). Число S – сфер i -го типа на k плоскости сингулярной грани (hkl) в приповерхностной области (область между реальной границей и гиббсовской разделяющей поверхностью) выражается в виде

$$n_i^{(k)}(hkl) = \text{const}_i g_i \exp\left(\frac{-\Delta E_i^{(k)}(hkl)}{k_B \cdot T}\right), \quad (1.33)$$

где $\Delta E_i^{(k)}(hkl) = E_i^{(k)}(hkl) - E_i^{(\infty)}(hkl)$ - избыточная энергия ячейки данного типа, находящейся на k плоскости грани (hkl), по сравнению с энергией той же ячейки вдали от границы раздела, g_i – статистический вес, k_B – постоянная Больцмана. Выражая число частиц j -го сорта таким же образом и считая статистические веса

компонентов пропорциональными их концентрации в объеме получено выражение для атомной концентрации i -го компонента

$$x_i^{(k)}(hkl) = \left(1 + \frac{1 - x_i}{x_i} \cdot \exp\left(\frac{u_{i,j}^{(k)}(hkl)}{k_B \cdot T}\right) \right)^{-1}, \quad (1.34)$$

где $u_{i,j}^{(k)}(hkl) = \Delta E_i^{(k)}(hkl) - \Delta E_j^{(k)}(hkl)$. Штрих в $u_{i,j}^{(k)}(hkl)$ указывает на то, что при $k = 0$ только часть ячейки принадлежит внутренней области, то есть $u_{i,j}^{(k)}(hkl) = \eta \cdot u_{i,j}^{(0)}(hkl)$ при $k = 0$ и $u_{i,j}^{(k)}(hkl) = \eta \cdot u_{i,j}^{(k)}(hkl)$ при $k \neq 0$. Где коэффициент η выражается как

$$\eta = \frac{1}{4} \cdot \left(1 + \varepsilon_r \cdot \frac{s}{R} + \frac{r_{\max}}{R} \right)^2 \cdot \left(2 - \varepsilon_r \cdot \frac{s}{R} + \frac{r_{\max}}{R} \right), \quad (1.35)$$

В приближении Томаса – Ферми с соответствующими поправками найдено выражение для $u_{i,j}^{(k)}(hkl)$, представляющее собой разность избыточных энергий S – сфер i и j на соответствующей плоскости. Численные расчеты проведены для различных граней бинарных монокристаллов щелочных и щелочноземельных металлов.

1.4. Основные экспериментальные методы исследования поверхностной сегрегации в бинарных и многокомпонентных системах

На данный момент наибольшее число данных по поверхностной сегрегации и ее параметрам было получено с использованием методов электронной спектроскопии (ОЭС и РФЭС) и ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [33, 34]. К настоящему времени указанными методами получено большое количество данных по поверхностной сегрегации.

Применение электронной Оже спектроскопии при исследовании сегрегации обоснованно высоким разрешением по глубине [35]. Используемые в ЭОС электроны энергии 40-2000 эВ имеют малую глубину выхода около десятка ангстрем. Также к преимуществам метода ЭОС можно отнести: высокую

чувствительность, быстроту получения информации и возможность обнаружения всех элементов, следующих за He в таблице Менделеева. Оже-спектр дает надежную количественную информацию о составе поверхностного слоя, а также сведения о химических связях. Кроме того, ЭОС достаточно распространен и позволяет проводить достаточно точный количественный анализ поверхности.

Вторичная ионная масс спектроскопия тоже позволяет проводить анализ состава поверхности и получать точные профили состава по глубине. Основными преимуществами ВИМС являются низкий порог чувствительности для большинства элементов, возможность измерения концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине менее 50 Å, пространственное разрешение порядка микрометра, возможность изотопного анализа и определение всех элементов и изотопов, начиная с водорода. В частности, в работе [36] получены зависимости состава от глубины для имплантированного мышьяком сплава $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$. Авторами проводилась калибровка шкалы глубин для данных ВИМС отдельно для каждого спектра путем измерений на профилометре. Авторы, совместно с исследованием глубинных профилей, исследовали структурно-фазовый состав образца с помощью просвечивающего электронного микроскопа, при этом образцы препарировались как в планарных, так и в поперечных сечениях. Стоит отметить, что анализ методом ВИМС, в отличие от ЭОС разрушает исследуемую поверхность.

Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния (РОР) основана на облучении исследуемого образца пучком легких ионов с последующей регистрацией энергии ионов, испытавших упругое рассеяние на большие углы и содержащих информацию о массе рассеивающих атомов и глубине их залегания. РОР позволяет определять концентрационные профили распределения атомов без разрушения исследуемого образца. Например, авторами [37] методом РОР, ПЭМ и рентгеновской дифракции исследовалась сегрегация кислорода и диффузия германия на структуре Si-Ge на изоляторе.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет определять состав тонкого приповерхностного слоя без разрушения образца. Кроме того, тонкая

структура фотоэлектронных линий обусловлена химическими сдвигами (энергиями связей), что при соответствующей математической обработке позволяет по данным РФЭС определять химические связи. РФЭС совместно с рентгеновской фотоэлектронной дифракцией использовалась авторами работы [38] для изучения поверхностных структур на грани (100) Nb, сформированные в результате сегрегации кислорода из объема кристалла при термическом отжиге до 2000 К, в результате чего установлены химическая форма и геометрия упорядоченных кислород-индуцированных структур на поверхности ниобия.

1.5. Результаты теоретических и экспериментальных исследований поверхностной сегрегации компонентов в медных сплавах

1.5.1. Исследования сегрегации примесной серы на поверхности меди

Сера, как естественная примесь, содержится в медных образцах даже с высокой степенью чистоты, причем сегрегация вызывает заметное обогащение поверхности и может стать причиной формирования на поверхности различных сульфидов при реакции с медью. Авторами работы [39] методами ЭОС и ДМЭ исследовалась сегрегация серы на поверхности (111) Cu. После ионной бомбардировки в оже-спектре наблюдались только пики меди, а на дифракционной картине была зафиксирована четкая поверхностная структура 1×1 . Заметная концентрация S на поверхности зарегистрирована после 10 мин прогрева при 875 К. Дальнейшее повышение температуры приводило к увеличению интенсивности оже-пика S, который достигал максимальной амплитуды и стабилизировался, стабилизировалась и амплитуда оже-пика Cu. Отсюда можно предположить, что серы свыше определенного значения на поверхности не накапливается. Изучение кристаллографического состояния сегрегированной пленки серы в зависимости от температуры показало существование у нее нескольких поверхностных фаз, переходящих одна в другую при изменении температуры. Наиболее высокотемпературная фаза ($T = 425 \dots 575$ К) имеет структуру $S-(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R-30^\circ$.

Кроме того, были проведены исследования термостимулированной сегрегации серы по траекториям износа на отожженной безкислородной высокопроводящей меди, а также на неотожженных образцах безкислородной меди высокой проводимости с различной степенью полировки [40]. Коэффициент диффузии серы в холоднообработанных областях тестовых образцов был на 1-2 порядка выше, чем коэффициент диффузии в отожженных, недеформированных областях. После отжига образцов с полированными поверхностями получена рентгеновская дифракционная картина, соответствующая ориентации (100).

Кроме исследований процесса сегрегации проводился ряд исследований, рассматривающих поведение адсорбированной серы на поверхности монокристаллов меди. Так авторами работы [41] изучалось взаимодействие серы с поверхностью (111)Cu с помощью методов СТМ и ДМЭ. Были получены изображения атомного разрешения для различных сверхструктур, что позволило идентифицировать элементарные ячейки. В процессе эксперимента при увеличении экспонирования авторами наблюдались 3 различные структуры: фаза $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30^\circ$; переходная, комплексная фаза; а также структура $(\sqrt{7}\times\sqrt{7}) R19^\circ$, найденная на основе данных ДМЭ. Авторы предполагают, что появление структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30^\circ$ является артефактом эксперимента.

Авторами работы [42-44] предложены различные модели образования двумерного сульфидного слоя, эквивалентного грани (111) пленки Cu_2S . Домандж и Оудар предложили модель, в которой 2 атома серы могли находиться выше тройных свободных позиций, в то время как третий атом серы располагался на внешнем слое. То есть каждый атом серы связан с тремя атомами меди внизу, предположительно полученными после перегруппировки поверхностного слоя субстрата. Принс и другие авторы обсуждали несколько моделей структур, в том числе и модель с тремя атомами меди и тремя серы на элементарную ячейку, которая похожа на модель Доманджа и Оудара, но в ней атомы серы находятся на двух различных высотах в элементарной ячейке: один атом серы находится в позиции на внешнем слое меди, и два атома серы находятся в пустотах ниже внешнего слоя меди. Обе модели применимы к результатам [41]. В модели

Китаймы [44] 3 атома серы находятся на трех различных высотах, один из них замещает атом меди в поверхностном слое, который благодаря вертикальному смещению, разделяется на два слоя. Эта модель не согласуется с данными [41], потому что она не объясняет наблюдаемый там перенос массы.

Для описания поверхностных структур Cu(111)-S, возникающих при низких степенях покрытия ниже температур упорядочения (около 230 К) авторы работы [45] использовали СТМ и ДМЭ. Предположено, что плоский кластер Cu_3S_3 является переносчиком массы. Энергия его образования невелика и предполагается, что кластер будет подвижен на поверхности. Таким образом, низкотемпературные структуры могут собираться из составных частей.

При этом стоит отметить, что несмотря на наличие спектра работ, посвященных сегрегации серы на меди в проанализированной литературе не было найдено работ, посвященных кинетике сегрегации S на Cu.

1.5.2. Исследование сегрегации на поверхности сплавов Cu-Mn, Cu-Al и Cu-Ge

В работе [46] методом низкоэнергетической спектроскопии ионного рассеяния была исследована поверхностная сегрегация тонкопленочных сплавов Cu-Mn. На рис. 1.1 показана зависимость поверхностной концентрации Mn от концентрации Mn в объеме, полученная при температурах: 400 К, 500 К и 600 К.

Авторами было определено, что растворенная медь сегрегирует к поверхности в сплавах $\text{Cu}_{1-x}\text{-Mn}_x$, где x находится в диапазоне от 0.80 до 0.95 (на рисунке сплошная линия находится ниже пунктирной), и что Mn сегрегирует к поверхности, когда x находится в диапазоне от 0.04 до 0.52 (сплошная линия выше пунктирной). Как видно из рисунка, степень обогащения поверхности тем или иным элементом слабо зависит от температур отжига. Сплошная линия соответствует максимальному обогащению Mn.

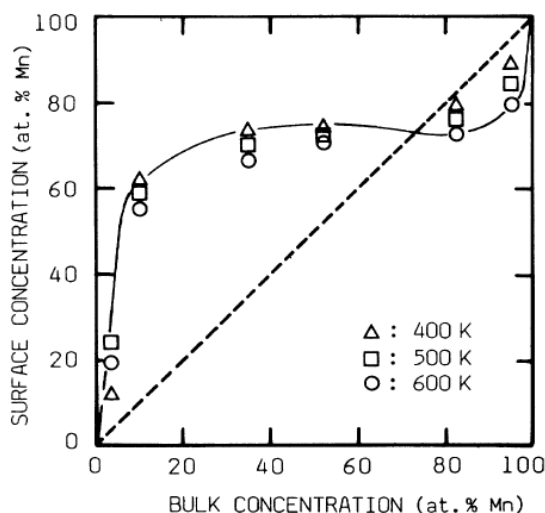


Рис. 1.1. Зависимость поверхностной концентрации Mn от концентрации Mn в объеме при температурах 400 К, 500 К и 600 К [46].

В работе [47] изучалась структура Mn, выращенного на подложке Cu (110). Авторы обнаружили двумерную упорядоченную поверхность сплава Cu-Mn (110). Структура и состав этого поверхностного соединения были определены методом количественной дифракции медленных электронов (ДМЭ), который показал большой изгиб в поверхностном слое сплава. Продольный изгиб у атомов Mn наблюдался наружу, а у атомов меди внутрь с полной амплитудой изгиба 0.22 \AA (17.2 % от идеального межслоевого интервала Cu (110)).

Поверхность сплавов Cu-Mn методом СТМ изучалась в работах [48] и [49]. Измерения, проведенные в работе [48] показали, что после достижения ступенек на подложке Cu атомы Mn внедряются в первый медный слой. Дальнейшее осаждение приводит к образованию компактных островков сплава Cu-Mn, существующих исключительно в ступеньках подложки, и с толщиной, по крайней мере, в два атомных слоя. Авторами [49] были определены атомные процессы, проходящие при формировании поверхностного сплава (100) Cu-Mn. Атомы Mn внедряются предпочтительно около краев островка и ступенек подложки.

В статье [50] приведены результаты исследований поверхностного оксидирования и сегрегации компонентов сплавов Cu-Mn методами ЭОС и РФЭС. Сплавы Cu-5 ат. % Mn и Cu-25 ат. % Mn были характеризованы энергиями связи остовных уровней, а также соотношениями оже-пиков компонентов. Авторы

отмечают наличие сдвига пика Cu(2p) в сторону более низкой энергии связи $\sim 0,3$ эВ, и сдвига пика Mn(2p) в сторону более высокой энергии связи $\sim 0,5$ эВ.

В работе [51] сообщается об изучении поверхностной сегрегации в поликристаллическом сплаве Cu- 4,6 ат. % Mn с помощью метода ЭОС. На рис. 1.2 показаны спектры сплава Cu-4,6 ат. % Mn, поверхность которого находится в равновесном состоянии в течение нагрева при двух температурах. Очень низкая концентрация Mn, наблюдаемая авторами после распыления образца, является результатом избирательного травления Mn. В присутствии S пик Mn (40 эВ) расширяется и смещается в сторону более низких энергий (рис. 1.2 а) и поверхностная концентрация растет до 35 ат. % Mn и до 40 ат. % S. Сегрегация сурьмы не оказала существенного влияния на поверхностную концентрацию Mn. Авторы проанализированной работы предположили, что на поверхности формируется двумерная пленка MnS.

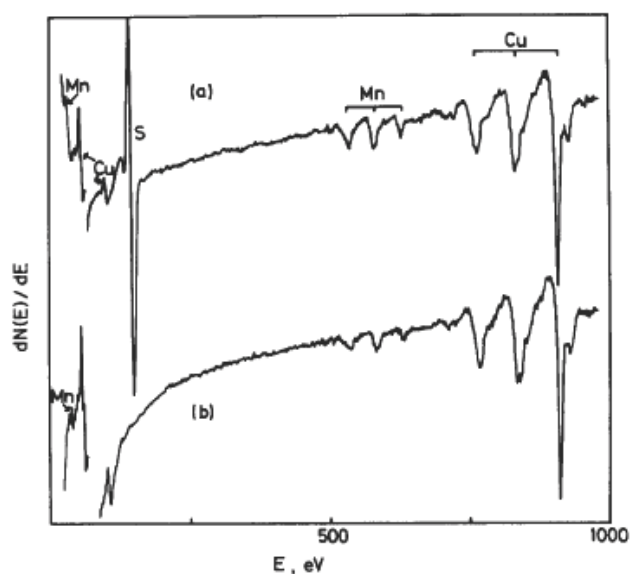


Рис. 1.2. Оже-спектры сплава Cu-4,6 ат. % Mn, поверхность которого находится в равновесном состоянии в течение нагрева: (a) 1073 К, (b) 773 К [51].

В статье [52] исследовались закономерности формирования и состав поверхностных слоев сплава Cu-Mn при облучении ионами кислорода. При облучении высокой дозой ионов (10^{17} ион/см²) и энергией ионов (30 кэВ)

поверхностный слой обогащается марганцем. Данное обогащение авторы статьи связывают с радиационно-индуцированной сегрегацией марганца и его селективным взаимодействием с кислородом.

Системе Cu-Al посвящен ряд работ [53-55]. Авторами статьи [53] представлен динамический ДМЭ-анализ сверхрешетки $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ на поверхности сплава α -Cu-Al с объемной концентрацией алюминия, равной 16 ат. %. Это поверхностное упорядочение контрастирует с отсутствием дальнего порядка в объеме. На упорядоченной поверхности атомы Al формируют путем замены атомов меди слой с симметрией $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Проведенный анализ не дает никаких данных об упорядочении Al в более глубоких слоях. Структура ГЦК (111) сохраняется на поверхности, поверхностные атомы занимают свои позиции в пределах $\pm 0,005 \text{ \AA}$ от позиций объемной решетки Cu, так как не обнаружено заметного изменения периода верхнего слоя и деформации смешанных слоев.

В работе [54] методы ЭОС и ДМЭ использовались для исследования сегрегации атомов алюминия на поверхности сплава (111) Cu-9 ат. % Al. Было обнаружено, что значения концентрации Al на внешнем слое находились между приблизительно 9 и 36 ат. % после отжига при различных температурах. Сегрегация на поверхности привела к образованию устойчивой двумерной фазы сплава $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ на внешнем слое.

Авторы работы [55], с помощью сегрегации создали пленку алюминия высокого качества на грани (111) Cu - 9 ат. % Al. В данном исследовании ЭОС применялась для исследования концентрации сегрегировавших атомов Al на поверхность сплава, а ДМЭ использовалась для наблюдения поверхностных структур с различными концентрациями Al (определённых количественно по данным ЭОС). Обнаружено, что концентрация атомов Al на поверхности после отжига обычно превышала концентрацию в объеме (9 ат. % Al). Концентрация атомов Al увеличивается с ростом температуры и времени отжига до достижения насыщения (36 ат. %). Результаты исследований ДМЭ показали, что интенсивность рефлексов $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ увеличивается, поскольку увеличилась

концентрация атомов Al на поверхности. Алюминиевые атомы сегрегировали с образованием двумерной фазы сплава $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ со структурой $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Чистые пластины Al и Cu, которые были заранее отполированы с помощью корундового порошка, использовались для получения спектров чистых веществ, а спектры сверялись с данными [56].

Отдельно стоит отметить наличие спектра работ по сплавам меди с полупроводниками, в частности с германием [57-62]. При проведении исследований поверхностного окисления твердого раствора Cu-5 ат. % Ge методами ЭОС и РФЭС была обнаружена поверхностная сегрегация Ge с энтальпией активации ≈ 17 кДж/моль [57]. Процесс сегрегации начинается при нагреве образца до температуры 500 К и при $T = 750$ К достигает стабильного уровня с поверхностной концентрацией $x_{\text{Ge}} \approx 34$ ат. %.

Для определения влияния примеси на фотоэмиссионный спектр меди авторами статьи [58] исследовалась электронная структура грани (100) монокристаллических твердых растворов $\text{Cu}_{96}\text{Ge}_4$ и $\text{Cu}_{89}\text{Ge}_{11}$ с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Состав поверхности монокристаллов и ее структура контролировались методами ЭОС и ДМЭ. В случае сплава с 10 ат. % Ge в результате отжига при $T = 620$ К получена реконструированная поверхность со сверхструктурой (100)-(5×1)-Ge, которая содержит около 20 ат. % Ge. Однако отжиг образца при $T = 500$ К приводит к незначительному обогащению поверхности германием. При этом методом ДМЭ было показано наличие структуры (100)-(1×1).

В работе [59] исследованы электрические и структурные свойства тонких пленок медь-германий в интервале температур от 100 до 500 К с содержанием Ge от 0 до 80 ат. %. Изготовление пленок осуществлялось путем напыления сплава на подложки из стекла при 300 К. Структура пленок изучались методами ПЭМ и ДМЭ. Тонкие пленки Cu-Ge с содержанием германия до 5 ат. % состоят из одной фазы, схожей с α -фазой чистой меди. При концентрациях Ge от 5 до 80 ат. %

пленки состоят из меди, германия и фазы Cu_3Ge . При $x_{\text{Ge}} > 80$ ат. % пленки Cu-Ge аморфны.

Авторами [60] изучалось взаимодействие между медью и германием в диапазоне температур от 675 до 850 К. Основным продуктом взаимодействия Cu и Ge являются крупные зерна Cu_3Ge . Кроме того, в тонких слоях формируются твердые растворы Cu-Ge и Cu_5Ge . При температурах выше 850 К взаимодействие резко ускоряется (за счет ускорения диффузии меди через слой германидов).

В работе [61] исследовался процесс образования различных фаз и кинетика их роста в диффузионных парах Cu-Ge и Cu-Si, полученных напылением меди на тонкие слои кремния и германия. Химический состав и кристаллическая структура определялись методами РЭМ, ПЭМ и ДМЭ. Фаза Cu_3Ge – единственная фаза в пленках Cu-Ge толщиной менее 20 мкм, отожженных при температурах 475-700 К. При таких температурах рост Cu_3Ge контролируется диффузией с энергией активации 0,94 эВ, причем медь является основной диффундирующей примесью.

Исследование кинетики формирования фазы Cu_3Ge из двухслойных структур (600 нм поликристаллической меди и 600 нм аморфного α -Ge) на подложках (100) Si, в зависимости от условий отжига проводилось авторами [62]. Достаточно быстро образуются зародыши моноклинной фазы ϵ , благодаря чему формируются гладкие пленки Cu_3Ge . При комнатной температуре удельное сопротивление пленок Cu_3Ge составляет 8 мкОм×см, что почти в 5 раз больше, чем у чистой меди. Взаимодействие между Cu и Ge в основном контролируется процессом диффузии. Стоит отметить, что несмотря на интерес к данному сплаву, процесс сегрегации все еще недостаточно исследован.

1.6. Выводы из первой главы. Постановка задач работы

Обзор теоретических и экспериментальных исследований поверхностной сегрегации, приведенный в данной главе, показал достаточно большой интерес к

сегрегации вообще и на поверхности медных сплавах в частности. Более полное изучение процесса сегрегации на поверхности меди и медных сплавов позволит создавать тонкие пленки с заданными свойствами. Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы:

1. Сера в виде естественной примеси содержится в медных образцах даже с высокой степенью очистки. Нагрев вызывает заметное обогащение поверхности примесью, что в свою очередь, заметно влияет на все поверхностные свойства медных образцов. Кроме того, стоит учитывать то, что сера при достаточной концентрации на поверхности может образовывать различные соединения с медью.

2. При сегрегации сера имеет тенденцию к упорядочению, причем сверхструктура зависит от режимов отжига образца. В частности, в литературе упоминаются сверхструктуры серы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R - 30^\circ$, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R 19^\circ$ и $(\sqrt{29}/\sqrt{12} \times \sqrt{29}/\sqrt{12}) R \pm 10,9^\circ$ на поверхности медных монокристаллов.

3. Для медно-марганцевых сплавов тоже наблюдается сегрегация, причем сегрегирующее вещество определяется объемным составом. При высоких концентрациях марганца на поверхность сегрегирует медь. Имеет место влияние сегрегирующего марганца на процесс окисления поверхности меди.

4. Поверхностная сегрегация в сплавах Cu-Al и Cu-Ge изучена в большей степени, но все еще остаются неизученные области. Данные примеси тоже влияют на процесс окисления и способны формировать химические соединения с медью.

Исходя из изложенного выше в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1. Комплексное экспериментальное исследование состава, атомной структуры и электронных свойств наноразмерных слоев, формирующихся в процессе термостимулированной поверхностной сегрегации в сплавах Cu-Mn, Cu-Al и Cu-Ge методами электронной спектроскопии.

2. Экспериментальное исследование кинетики формирования поверхностных фаз на поликристаллической и монокристаллической меди.

3. Разработка и апробация программных модулей для автоматизации расчетов термодинамических и динамических параметров поверхности образца по данным ЭОС и ДМЭ.

4. Расчеты поверхностного натяжения, адсорбции компонентов, коэффициентов активности и энергии сегрегации в сплавах на основе меди.

5. Расчеты динамических свойств поверхностного слоя монокристалла Cu-Mn сплавов по данным дифракционных исследований.

Глава 2. Поверхностная сегрегация в бинарных твердых растворах меди с марганцем, германием и алюминием

2.1. Экспериментальная установка и методики эксперимента для комплексного исследования поверхности методами

2.1.1. Сверхвысоковакуумная установка для комплексного исследования поверхности методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ

Экспериментальные исследования в данной работе проводились с помощью электронного спектрометра для комплексного анализа поверхности твердых тел, реализующего методы электронной спектроскопии (ЭОС, СХПЭЭ) и дифракции электронов (ДМЭ). На рис. 2.1 показан внешний вид камеры электронного спектрометра.

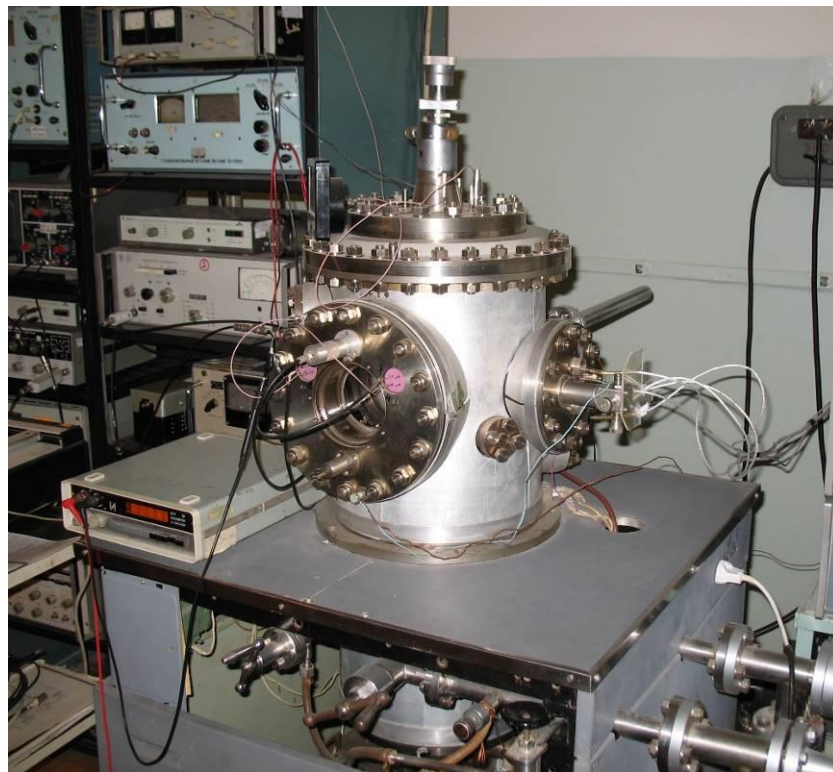


Рис. 2.1. Внешний вид камеры электронного спектрометра для комплексного анализа поверхности твердых тел.

Спектрометр изготовлен на базе сверхвысоковакуумной установки «УСУ-2» и состоит из следующих узлов: рабочей камеры с держателем образца, электронно-оптической системы, системы электропитания и регистрации сигнала, блока получения и контроля вакуума, системы напуска различных газов, а также шлюзовой камеры для быстрой смены образцов [63 - 65].

Рабочая камера спектрометра представляет собой стальной цилиндр объемом 15 л. Рабочая камера может обгаживаться за счет нагрева до температур 625...675 К. Предварительная откачка осуществляется адсорбционными насосами, а сверхвысокий вакуум (давления до $\sim 1 \times 10^{-8}$ Па) достигается за счет магниторазрядного и сублимационного насосов. Стоит отметить, что в системе откачки не используются масляные насосы.

Для контроля температурного режима в держателе применяются хромель-алюмелевая термопара и два нагревателя. В первом нагревателе используется конструкция кристаллодержателя, позволяющая с помощью электронной бомбардировки образца с тыльной стороны нагревать его до 2500 К. Второй тип – вольфрамовая нить нагрева, которая может обеспечить нагрев до температуры 1025 К и возможность проводить измерения в процессе нагрева образца.

Электронная пушка позволяет получать монохроматичный электронный пучок диаметром ~ 1 мм с энергиями от 10 до 4000 эВ при токах пучка 0,3...100 мкА. Использование пяти электродов в электронной пушке позволяет работать в двух режимах: в режиме электронной спектроскопии и в режиме электронной дифракции (рис 2.2). В качестве источника электронов используется катодный узел видикона «ЛИ-437 М» с высокими эмиссионными характеристиками и отсутствием «засветки» в дифракционных экспериментах. Оси энергоанализатора и электронной пушки взаимно перпендикулярны и пересекаются на поверхности образца. Данное расположение позволяет изменять угол падения первичных электронов на мишень в широком диапазоне (до 88°).



Рис. 2.2. Электронная пушка для формирования первичного пучка с энергией 10...4000 эВ.

На установке применяется анализатор вторичных электронов типа «задерживающее поле», который позволяет использовать методы электронной спектроскопии (ЭОС и СХПЭЭ) и дифракцию медленных электронов. На экране можно наблюдать полные дифракционные картины, не затемненные кристаллом, его держателем и другими узлами внутри камеры. Радиус первой сетки анализатора равен половине радиуса последующей. Такая геометрия анализатора позволяет улучшить энергетическое разрешение анализатора до 0,3 % [66, 67]. Кроме разрешения энергоанализатора энергетическое разрешение спектрометра определяется рядом факторов. В режиме ЭОС разрешение спектрометра зависит от амплитуды модуляции и находится в пределах от 0,5 до 3,0 %, а в режиме СХПЭЭ – от 0,4 до 0,7 %. При этом элементная чувствительность оже-спектрометра, определенная по тестовым образцам *Cu*, *Ge*, *Si*, *W*, *Mo*, *Ni*, и др., составляет 0,1...0,5 ат. %. В режиме СХПЭЭ ($E_p = 50...250$ эВ) разброс электронов по энергиям в первичном пучке не превышает $\pm 0,5$ эВ. Экспериментальные спектры ЭОС и ХПЭЭ воспроизводились с погрешностью 1...5 % (в зависимости от их интенсивности).

Для очистки поверхности образца в рабочей камере спектрометра установлена ионной пушкой (рис. 2.3). Ионная пушка дает пучок ионов аргона

диаметром $\sim 5\text{--}6$ мм с плотностью тока $1\text{--}40$ мкА/см² при давлении Ar в камере от 1×10^{-4} до 5×10^{-3} Па. Энергия пучка регулируется в интервале $50\text{--}1500$ эВ.

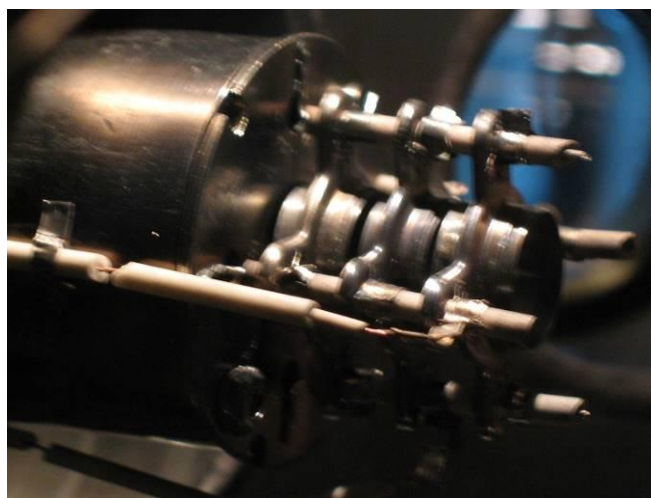


Рис. 2.3. Ионная пушка для очистки поверхности ионами Ar^+ с энергией $500\text{--}1500$ эВ.

В ходе исследований использован сканирующий электронный микроскоп Vega 3 LMH (TESCAN). Фазовый состав образцов изучался с помощью рентгеновского дифрактометра D2 Phaser. Анализ объемного состава образцов проводился с использованием сканирующего рентгеновского спектрометра «Спектроскан МАКС-GV».

2.1.2. Образцы в моно- и поликристаллических состояниях и подготовка поверхности для исследования

Монокристаллы меди были выращены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Чистота используемой меди составляла 99,996 вес. %. Содержание серы в образце соответствует пределу растворимости $\sim 0,001$ ат. %. Монокристаллы выращивали в атмосфере Ar модифицированным методом Бриджмена.

Исследуемые образцы с заданной кристаллографической плоскостью и размерами ($8 \times 8 \times 1,5$ мм) изготовили по методике, включающей ориентацию

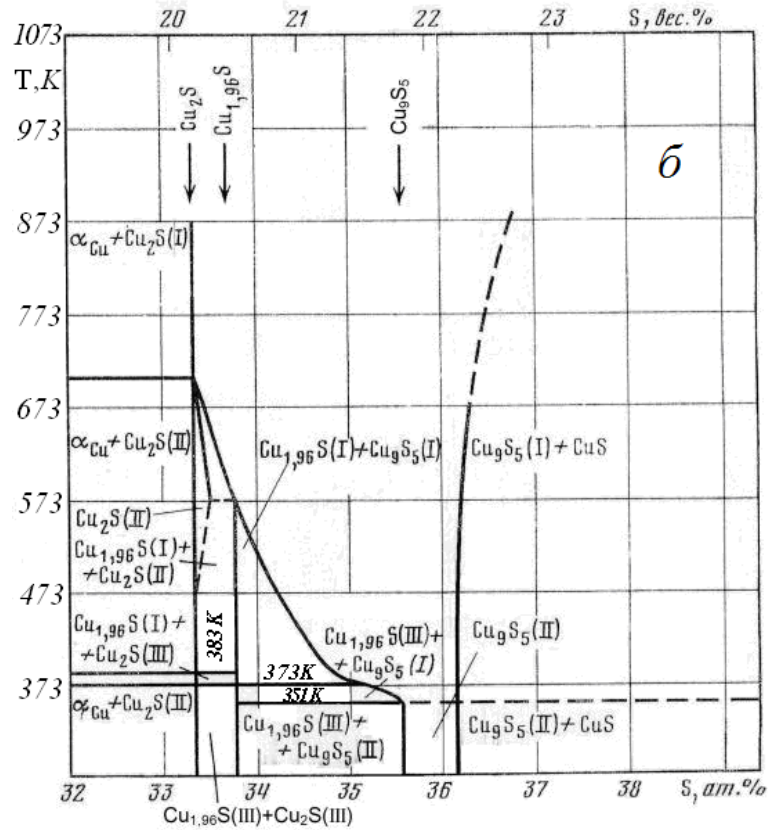


Рис. 2.4. Диаграмма состояния системы Cu – S:
а – Cu - Cu₂S; б - Cu₂S — CuS [68].

Система Cu - Cu₂S характеризуется наличием монотектического и эвтектического равновесий, проходящих по реакциям $ж_1 \leftrightarrow ж_2 + Cu_2S(I)$ и $ж_2 \leftrightarrow \alpha-Cu + Cu_2S(I)$ соответственно.

В этой системе существуют, кроме соединения CuS, три химических соединения Cu₂S, Cu_{1,96}S и Cu₉S₅ с несколькими полиморфными модификациями. Фазы Cu₂S и Cu_{1,96}S — триморфны, а фаза Cu₉S₅ — диморфна (I, II, III — области существования различных модификаций фаз показаны на рис. 2.4).

Монокристаллические образцы (100) Cu-4 ат. % Mn также были выращены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН в атмосфере Ar модифицированным методом Бриджмена. Подробно диаграмма состояния данного сплава описана в работах [68-71]. На рис 2.5 показана диаграмма, приведенная в работе [70].

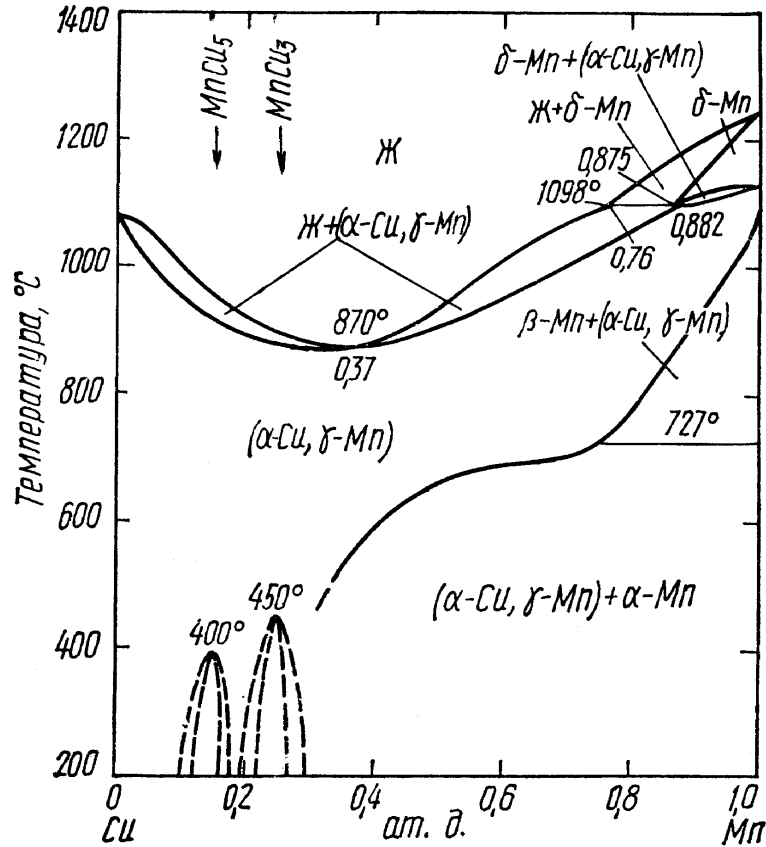


Рис. 2.5. Диаграмма состояния системы Cu–Mn [70].

В [69] с помощью термического анализа, дополненного микроструктурными наблюдениями и измерениями твердости и электрического сопротивления, изучена часть системы с содержанием 0,5-31 ат. % Mn. Хорошо согласующиеся данные, полученные разными методами, привели к выводу, что твердый раствор (Cu, γ -Mn) упорядочивается при содержании ~ 16 ат.% Mn (Cu_5Mn) при $T = 675$ К и при ~ 25 ат.% Mn (Cu_3Mn) и $T = 725$ К. При дополнительном рентгеноструктурном анализе Cu_5Mn и Cu_3Mn сверхструктурные линии обнаружены не были. Кроме того, в [69] с высокой точностью построены кривые ликвидуса и солидуса.

Упорядочение твердого раствора на основе Cu отмечено ранее в [70, 71], но в каждом случае обнаружено только по одной промежуточной фазе. Результаты, полученные в [69], видятся более достоверными. В [69] не нанесли границу фазовых областей (Cu, γ -Mn)/(Cu, γ -Mn) + α -Mn в изученной области

концентрации. Однако полученные экспериментальные данные [69] близки к указанным в [70], но отличаются от полученных авторами [71].

Поликристаллический образец Cu – 22,5 ат. % Mn для исследований размером 8×8×2 мм изготовили из поликристаллического слитка Cu-22,5 ат. % Mn при помощи электроискровой резки. Образец был подвергнут шлифовке, механической и электрохимической полировке, а также обезжириванию и промывке. Состав сплава приходится на область структурного упорядочения, и при специальной обработке может содержать различные фазы (рис. 2.5).

Монокристаллы сплава Cu-10 ат. % Al были выращены в Физико-техническом институте низких температур АН Украины. Исходным материалом для приготовления сплава служила медь марки ВЗ (99,996 %) и алюминий марки А-999 (99,999 %).

Диаграмма состояния системы медь — алюминий подробно исследована во всей области концентраций сплавов [68]. На рис. 2.6 приведена диаграмма Cu—Al, построенная методами термического, металлографического и рентгеновского анализа.

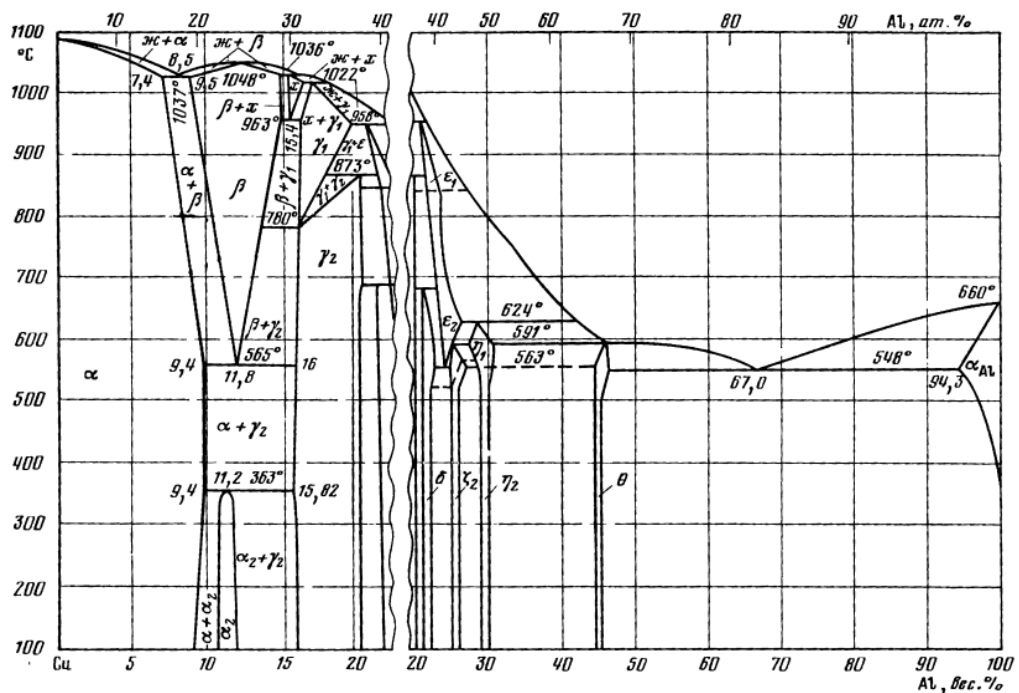


Рис. 2.6. Диаграмма состояния системы Cu — Al [68].

Монокристаллические образцы (111) Cu – 2 ат. % Ge, как и алюминия были выращены в Физико-техническом институте низких температур АН Украины. Сплавы Cu-Ge приготавливали из Cu 99,996 % и Ge 99,999 % в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Монокристаллы выращивали в атмосфере Ar модифицированным методом Бриджмена. Выращенные монокристаллы имели вид параллелепипедов размерами 4×5×30 мм. Для гомогенизации состава кристаллы отжигались в течение 8 часов при $T = 1275$ К в атмосфере аргона. Химический состав и однородность распределения германия контролируются с помощью химического анализа.

На рис. 2.7 приведена диаграмма для системы медь-германий согласно данным работы [68].

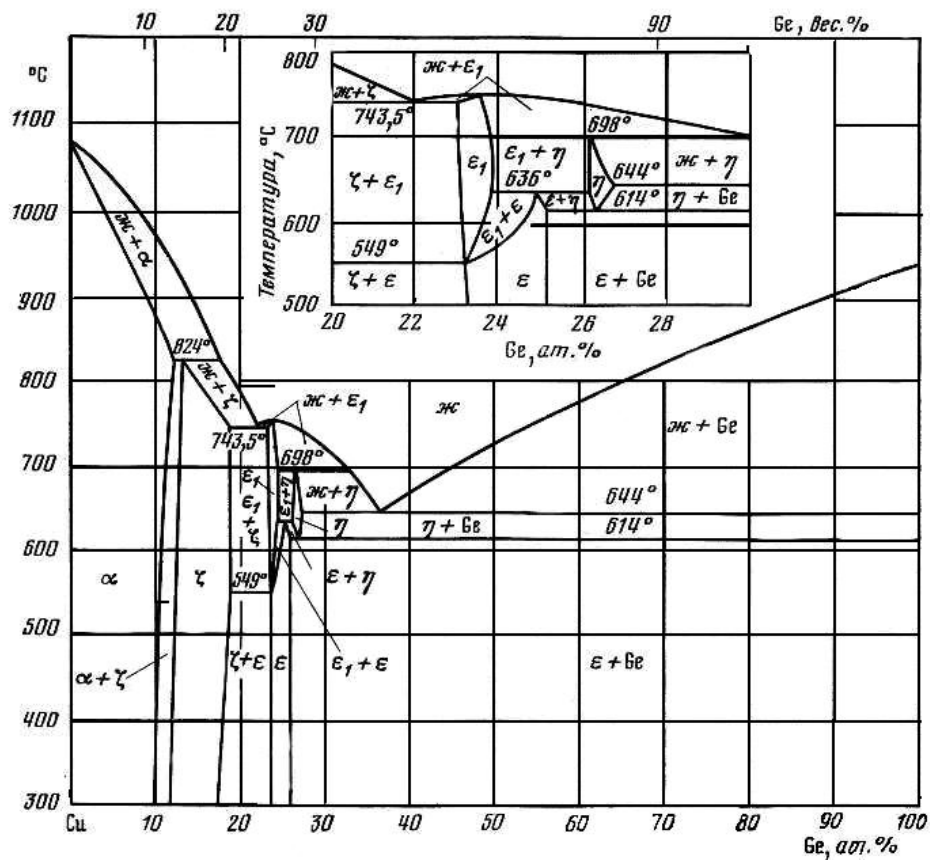


Рис. 2.7. Диаграмма состояния объемных фаз для системы Cu-Ge [68].

По данным авторов ликвидус сплавов состоит из пяти ветвей первичной кристаллизации фаз α , ξ , ϵ_1 , η и Ge. Фаза ϵ_1 образуется напрямую из расплава при температуре 1020 К и 23,5 ат. % Ge (при этом на кривой ликвидуса наблюдается максимум). Фаза α -твёрдый раствор на основе меди существует примерно до концентрации 10 ат. % Ge.

Подготовка поверхности образцов проводилась в несколько этапов. Последним и наиболее сложным этапом подготовки поверхности образца перед загрузкой в камеру спектрометра является электролитическая полировка. Методы электролитического полирования, в отличие от обычного метода подготовки, могут обеспечить получение ровной и свободной от плёнок поверхности со свойствами, характерными для металла. Для каждого образца собиралась ячейка электрополирования, которая содержала потенциометрическую цепь для более точного контроля процесса полировки. Схема ячейки для полирования приведена на рис. 2.8.

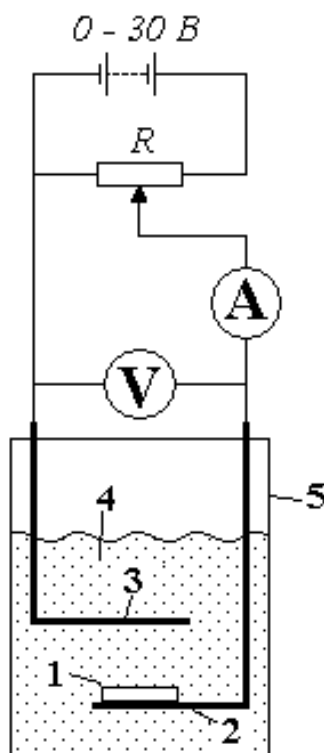


Рис. 2.8. Схема установки для электролитического полирования: 1 - образец, 2, - анод, 3 - катод, 4 – электролит, 5 – стеклянный сосуд.

В качестве электролита при полировке использовался водный раствор ортофосфорной кислоты (плотностью $\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$), который был получен разбавлением дистиллированной водой исходного раствора плотностью $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$ в соответствии с рекомендациями [72]. Затем проводилось электрополирование образца в полученном растворе в течение 5 – 10 минут.

Дальнейшая подготовка атомарно чистой поверхности образцов моно- и поликристаллов сплавов проводилась в рабочей камере спектрометра. Очистка состояла из ряда циклов, включающих отжиг образца с последующим ионно-аргонным травлением [73]. Ионное травление проводилось при давлении аргона в камере $5...7 \times 10^{-3} \text{ Па}$, при энергии ионов $500...1000 \text{ эВ}$ и плотности тока на образце $10...50 \text{ мкА/см}^2$. Длительность отжига и ионной бомбардировки составляла 40 и 20 мин., соответственно.

Степень очистки поверхности определялась по отсутствию на оже-спектрах пиков атомов примесей (*S*, *C*, *O* и др.) [65, 74]. В зависимости от исследуемого образца проводилось от 8 до 10 циклов очистки, после чего содержание чужеродных примесей на поверхности опускалось ниже уровня чувствительности спектрометра ($<0,1 \text{ ат. \%}$) и на оже-спектрах оставались только интенсивные линии основных компонентов – меди и примеси. Необходимо отметить, что на поверхности образцов Cu-Mn, Cu-Al и Cu-Ge не обнаружено примесей серы в заметных количествах в течение всего эксперимента – как в процессе отжига, так и после охлаждения монокристаллов.

Структура очищенной поверхности монокристаллических образцов контролировалась с помощью ДМЭ. Дифракционные картины поверхности монокристаллов (100) Cu-4 ат.% Mn, (111) Cu-10 ат.% Al и (111) Cu-2 ат.% Ge состояли из ярких рефлексов, имеющих симметрию, соответствующую выбранной ориентации.

2.1.3. Запись спектров ЭОС, ХПЭЭ и дифракционных картин. Расчет концентрации по данным ЭОС

Поверхностный состав исследуемых образцов определялся методом ЭОС после дифференцирования сигнала в виде dN/dE по низкоэнергетическим переходам, так как они характеризуют тонкий поверхностный слой (толщиной около 0,5 нм). Конкретные переходы для исследуемых компонентов приведены в таблице 2.1.

Для каждой экспериментальной точки проводился ряд измерений (от 5 до 8). Относительное энергетическое разрешение спектрометра в области оже переходов исследуемых веществ составляло $\sim 0,5\%$, а амплитуды оже-пиков воспроизводились с погрешностью не более 1...5%. Энергия первичного пучка $E_p=1,8$ кэВ, а ток через образец $I_p=10$ мкА. В нескольких случаях расчет состава поверхности проводился по оже-переходам высокой энергии (при этом энергия первичного пучка равнялась 3,2 кэВ).

Таблица 2.1.

Оже переходы исследуемых веществ

вещество	переход	энергия, эВ
Cu	$M_{2,3}M_4M_4$	60
S	KLL	152
Mn	LVV	40
Al	LMM	68
Ge	LVV	23
C	KLL	272
O	KLL	503
P	LMM	120

Расчет концентрации примеси $X_i^{(\sigma)}$ по данным ЭОС в приповерхностной области образцов проводили по формуле [73]

$$X_1^{(\sigma)} = \left(1 + \frac{1}{F_1^{(1)}} \frac{I_2 I_1^{(0)}}{I_2^{(0)} I_1} \right)^{-1}, \quad (2.1)$$

где I_1, I_2 - интенсивности (от пика до пика) оже-пиков примеси (S, Mn, Al, Ge) и основного вещества (Cu) в исследуемом сплаве, $I_1^{(0)}, I_2^{(0)}$ - интенсивности оже-пиков этих же элементов в чистом состоянии. Данный метод предполагает, что формы пиков в исследуемом и стандартном спектрах одинаковы, а запись спектров осуществляется в одинаковых условиях. Эти требования выполнялись на практике. Влияние матрицы на выход оже-электронов F^1 оценивали с помощью выражения

$$F^1 = \frac{1 + r_1(E_1)}{1 + r_2(E_2)} \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{1,5}, \quad (2.2)$$

где r_1, r_2 - факторы обратного рассеяния для исследуемых элементов, a_1 и a_2 - средний размер соответствующих атомов, получаемый из соотношения

$$a_{i,j} = \left(\frac{A_{i,j}}{\rho_{i,j} N_A 10^3} \right)^{1/3}. \quad (2.3)$$

В данном выражении $A_{i,j}$ - средние атомные веса атомов кристаллической решетки i -го или j -го сорта, $\rho_{i,j}$ - плотности i -го (j -го) компонента, N_A - число Авогадро. При определении матричного фактора использовали значения из [75 - 77]. Входные параметры и результаты расчетов приведены в таблице 2.2. Допустимость применения указанной модели для сплавов с химическим взаимодействием компонентов обоснована в [73]. Ошибка при измерении состава в таком случае составляет не более 5 %.

Таблица 2.2.

Данные для расчета состава по спектрам ЭОС

вещество	z	A, а.е.м.	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	r	a, 10^{-9} м	F
Cu	29	63,546	8,96	0,325	2,275	-
Mn	25	54,938	7,21	0,291	2,33	0,94

S	16	32,066	2,07	0,201	2,952	0,613
Ge	32	72,59	5,323	0,345	2,829	0,732
Al	13	26,981	2,6889	0,164	2,554	0,739

Спектры ХПЭЭ тоже записывали в режиме dN/dE при энергии первичного пучка 100 эВ. Кроме того, снималась энергетическая зависимость СХПЭЭ в диапазоне от 50 до 275 эВ с шагом 50 эВ что дало возможность менять глубину исследуемого слоя от $\approx 0,3$ до 0,8 нм.

Дифракционные картины поверхности монокристаллов получали при наклонном падении первичных электронов с энергиями от 40 до 180 эВ. При таких энергиях первичного пучка дифрагированные пучки несут информацию о верхнем атомном слое кристалла [78, 65]. Полученные дифракционные картины фотографировались на цифровой фотоаппарат, после чего проводилась компьютерная обработка цифрового изображения.

2.1.4. Методика измерения температурной и временной зависимости состава поверхности

Температурная зависимость поверхностного состава $x^{(\sigma)}(T)$ исследовалась с шагом ~ 50 К, с помощью записи спектров ЭОС от образцов, нагретых до заданной температуры. Длительность термической выдержки выбиралась такой, чтобы амплитуда оже-пиков переставала меняться, а поверхностная концентрация стабилизировалась. При этом поверхностный слой максимально близок к равновесию с объемом образца. Время достижения равновесия определяется температурой отжига (от комнатной температуры до 875 К) и меняется от 30 минут до двух часов.

Исследования кинетики сегрегации проводились в процессе изотермической выдержки образцов при заданной температуре. Для этого через определенные промежутки времени записывались спектры ЭОС. Первая экспериментальная точка на каждом профиле ($t = 0$ мин.) относится к поверхности, очищенной

ионно-аргонным распылением. Перед проведением измерений для каждой температуры определялось рабочее напряжение нагревателя. После включения питания нагревателя с интервалом 1 – 2 минуты записывались оже-спектры. Для различных образцов временные зависимости состава поверхности фиксировались в течение 60...190 мин. По полученным данным строились графики зависимости состава поверхности образца от времени отжига.

2.2. Экспериментальные исследования поверхностной сегрегации на грани (100) Cu с 4 ат.% Mn и на поверхности поликристалла с 22,5 ат.% Mn методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ

2.2.1. Температурная зависимость состава поверхности моно- и поликристалла Cu-Mn по данным ЭОС

При исследовании поверхностной сегрегации в бинарных твердых растворах равновесный состав и структура приповерхностного слоя задаются объемной концентрацией добавки, температурой и временем отжига подложки. Предыдущие исследования показали, что нагрев упорядочивающегося сплава $Cu_{1-x}Mn_x$ (при $0,04 \leq X_{Mn} \leq 0,52$) приводит к формированию поверхностного слоя, значительно обогащенного марганцем с тенденцией к двумерному упорядочению [46, 79, 80].

Состав поверхности определялся по спектрам ЭОС, записанных при различных температурах в равновесных условиях [81-84]. Полученная зависимость приведена на рисунке 2.9.

Согласно данным ЭОС при комнатной температуре в результате селективности ионно-аргонного распыления концентрация Mn в поверхностном слое (100) Cu–4 ат.% Mn ниже, чем в объеме ($\theta_{Mn} \sim 0,02$ при $X_{Mn}^b = 0,04$ атомных долей в объеме). Нагрев в интервале 475...675 К приводит к обогащению поверхности образцов марганцем. Максимальная концентрация Mn достигается при $T \approx 675$ К и она составляет $\theta_{Mn} \approx 0,28$ (рис. 2.9, кривая 1). При дальнейшем

повышении температуры содержание марганца в поверхностном слое снижается и при $T=875$ К падает до 0,2.

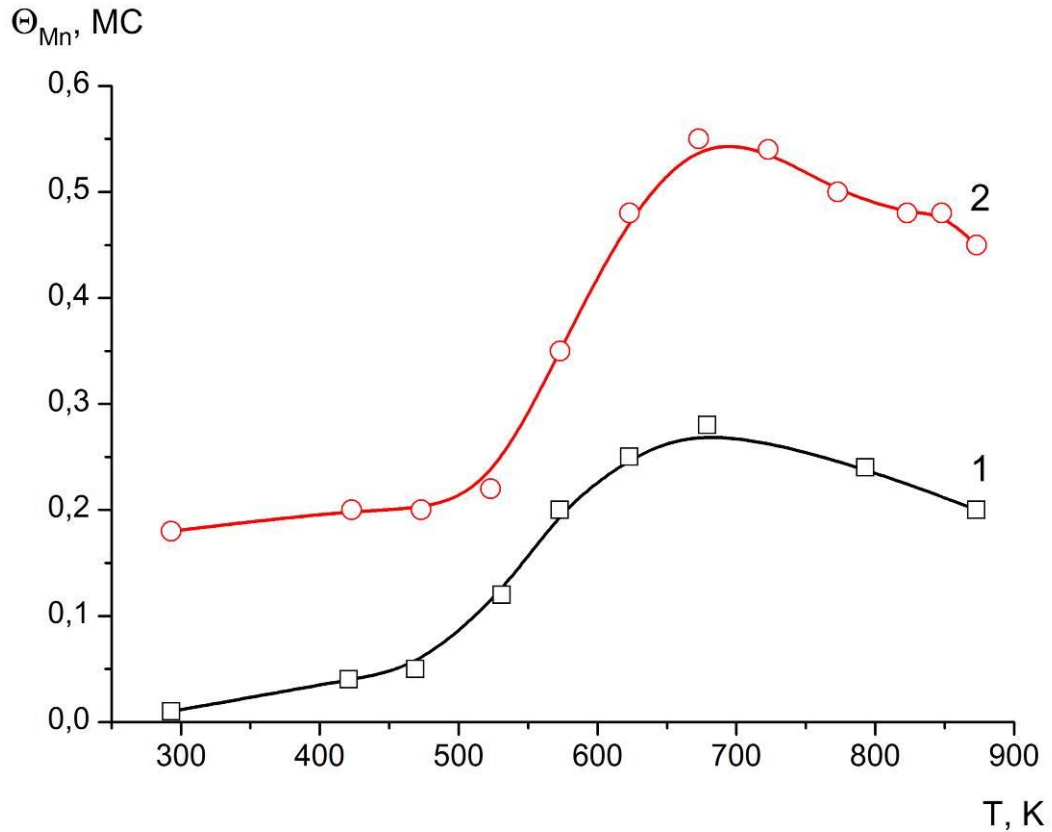


Рис. 2.9. Температурная зависимость концентрации Mn (в атомных долях) на поверхности сплава (100) Cu-4 ат. % Mn (1) и поликристалла Cu-22,5 ат. % Mn (2).

Спадающая часть температурного профиля концентрации ($T \sim 675 \dots 875$ К) воспроизводится при нагреве и охлаждении образцов, что свидетельствует о равновесном состоянии поверхности. В процессе охлаждения от 675 К до комнатной температуры θ_{Mn} незначительно снижается и при $T=300$ К составляет $\sim 0,17$. Таким образом, восходящая часть ($T \sim 300 \dots 675$ К) профиля $\theta_{Mn}(T)$ не воспроизводится и относится к неравновесной сегрегации.

Для поликристаллического образца наблюдается схожее поведение зависимости $\theta_{Mn}(T)$. При комнатной температуре концентрация марганца немного ниже, чем в объеме и составляет $\sim 0,2$ МС. При отжиге концентрация примеси повышается и достигает максимума $\theta_{Mn} \approx 0,55$ МС при $T \approx 675$ К, а дальнейший

нагрев приводит к уменьшению содержания марганца до $\theta_{\text{Mn}} \approx 0,45$ МС при $T=875$ К. Корреляция формы профилей $\theta_{\text{Mn}}(T)$, полученных для (100) Cu–4 ат. % Mn и поликристалла Cu–22,5 ат.% Mn, а также совпадение температуры максимумов на этих кривых указывают на близость физических механизмов, определяющих состав поверхности исследованных сплавов. Добавим, что уменьшение θ_{Mn} в области температур 675...875 К можно было бы попытаться связать с испарением Mn, обладающего, по сравнению с медью, относительно высоким давлением паров p_{Mn} . Однако, этот эффект, вероятнее всего, не является основным, так как при сплавлении марганца с медью p_{Mn} понижается пропорционально содержанию марганца в объеме [85].

2.2.2. Спектры ХПЭЭ (100) Cu–4 ат. % Mn и Cu–22,5 ат.% Mn в зависимости от температуры отжига

Температурная зависимость интенсивности ($I_{\text{Cu,Mn}}$) и энергетического положения ($\Delta E_{\text{Cu,Mn}}$) электронных возбуждений на спектрах ХПЭЭ содержит важную информацию о свойствах приповерхностного слоя сплава, в частности, позволяет определять электронную структуру на поверхности образца [86-89]. Для этого от поверхности монокристаллического сплава (100) Cu–4 ат. % Mn и поликристалла Cu–22,5 ат.% Mn записаны спектры ХПЭЭ при различных температурах отжига (рис. 2.10 и 2.11, соответственно) [90-94]. Спектры приведены в интервале $\Delta E=0...30$ эВ, также на них указаны соответствующие значения θ_{Mn} , рассчитанные из данных оже спектроскопии. На рис. 2.10 область с энергий выше 12 эВ показана с трехкратным увеличением.

В спектрах ХПЭЭ от поверхности сплава, очищенной бомбардировкой ионами Ar^+ ($E_p=700$ эВ), выделяются пики потерь энергии: 3,9...4,3 эВ, 7,2 эВ, 9,9 эВ и 18,5...19,1 эВ. В случае чистой меди пик с энергией 3,9 эВ интерпретируется как переход из зоны поверхностных состояний в состояние вблизи уровня Ферми, пик 7,2 эВ - поверхностный плазмон ($\hbar\omega_s^{\text{Cu}}$), 18,5 эВ –

объемный плазмон ($\hbar\omega_p^{Cu}$), соответствующий гибридованным $4s_1p_2$ -электронам [95].

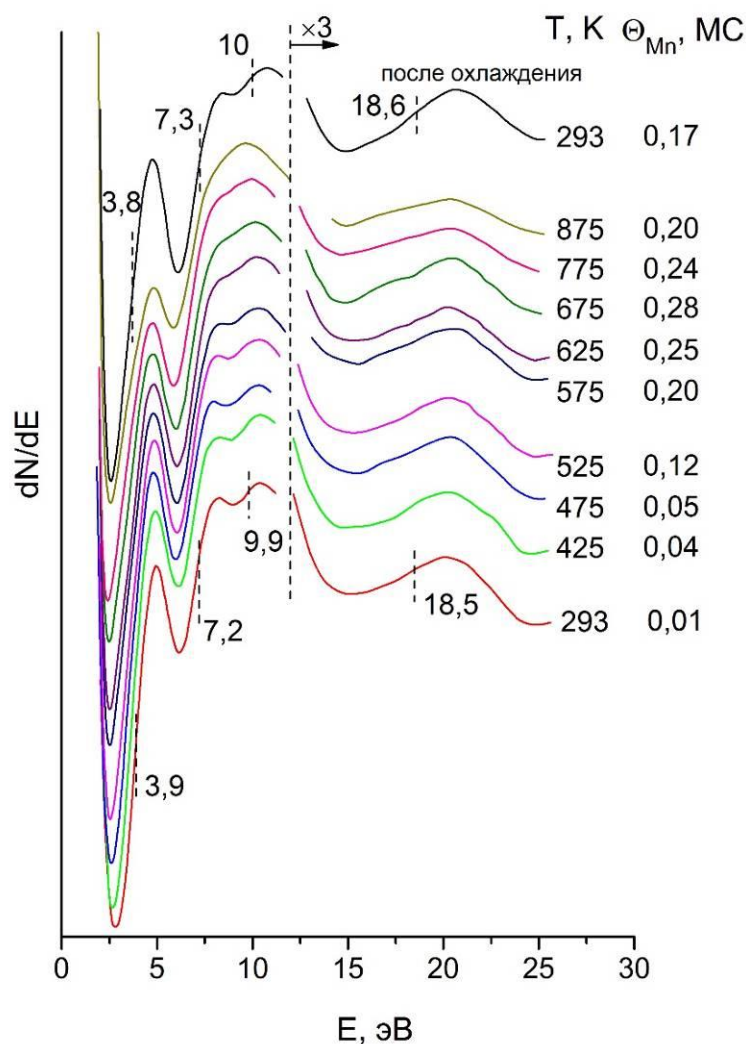


Рис. 2.10. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-4 ат. % Mn, записанные в процессе нагрева, а также после отжига и охлаждения образца, $E_p=100$ эВ. Справа от спектров приведены соответствующие значения θ_{Mn} , рассчитанные из данных ЭОС.

Судя по поведению пиков 7,2 и 18,3 эВ с ростом температуры, в них так же присутствует вклад марганца, то есть эти пики можно интерпретировать как поверхностный и объемный плазмоны сплава. Отметим, что на спектрах (виден на рис. 2.11) наблюдается пик с энергией 27,2 эВ, соответствующий гибридной моде

$\Delta E = \hbar\omega_s^{Cu} + \hbar\omega_p^{Cu}$ [95], а остальные пики совпадают для монокристаллического и поликристаллического образцов Cu-Mn.

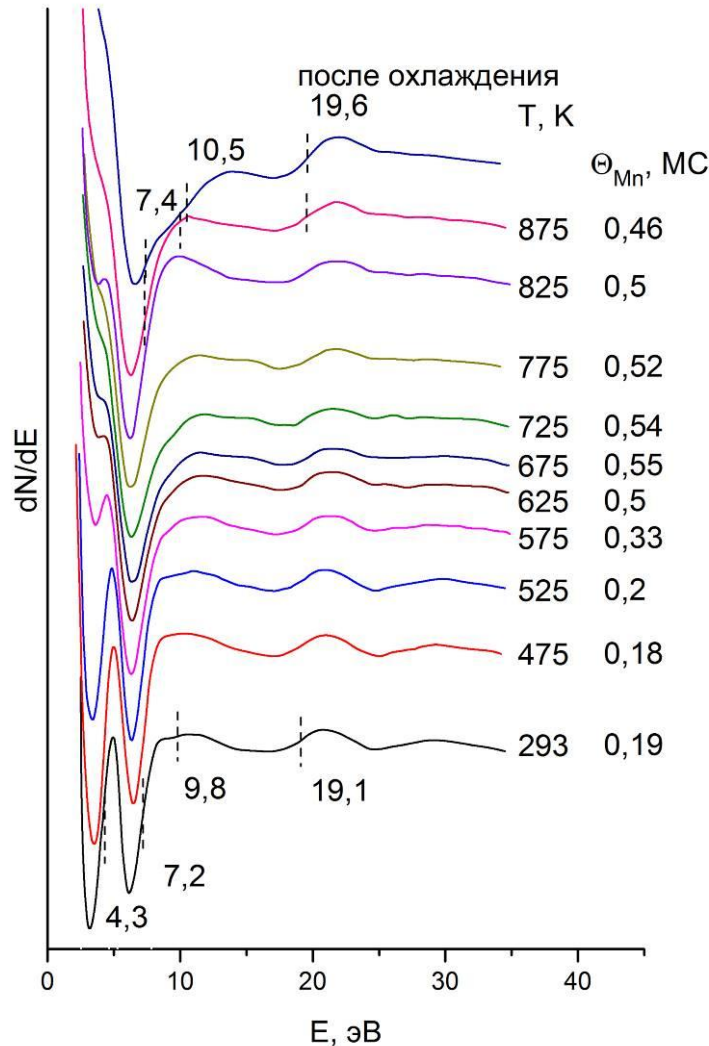


Рис. 2.11. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-22,5 ат. % Mn, записанные в процессе нагрева, а также после отжига и охлаждения образца, $E_p=100$ эВ. Справа от спектров приведены соответствующие значения θ_{Mn} , рассчитанные из данных ЭОС.

На рисунках 2.10 и 2.11 самая верхняя линия соответствует спектру ХПЭЭ для образца после отжига и охлаждения до комнатной температуры. Как видно, на спектре сохранились все пики, но большинство (за исключением пика 3,9 эВ в случае рис. 2.10) сместились в сторону больших энергий. Так же стоит отметить,

что возросла интенсивность всех пиков, по сравнению со спектром при $T=875$ К. Это объясняется рассеянием на фонах при высокой температуре, в результате которого пики от нагретого образца теряют интенсивность.

На рис. 2.12 и 2.13 показаны зависимости от температуры для $I_{\text{Cu, Mn}}$ и $\Delta E_{\text{Cu, Mn}}$ для монокристаллического образца.

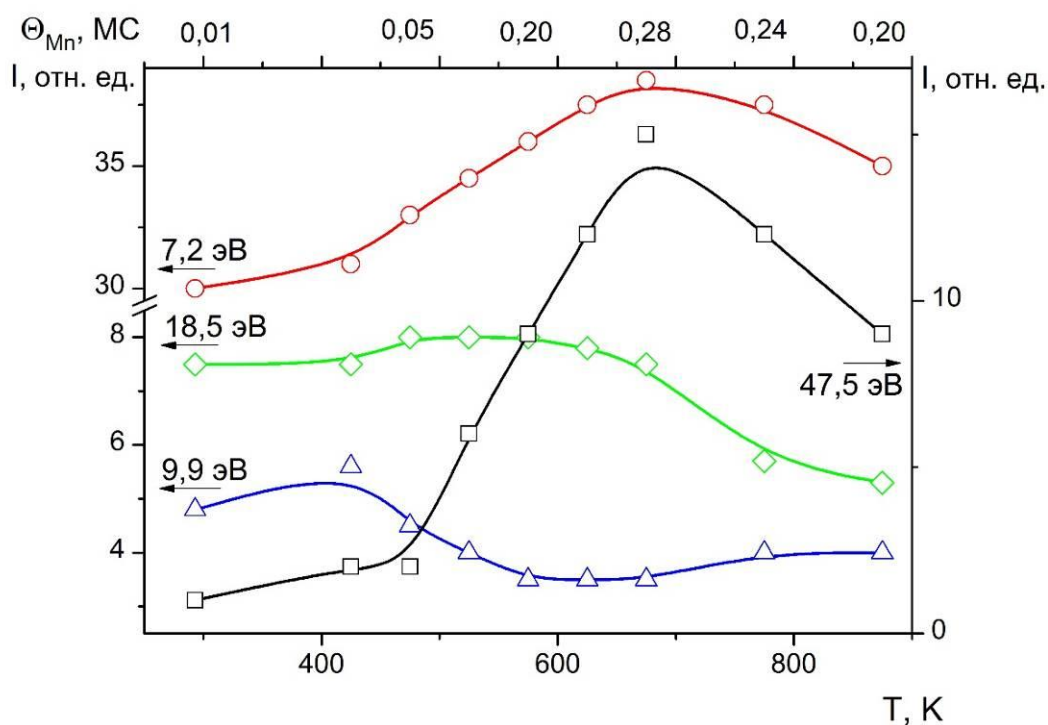


Рис. 2.12. Зависимость интенсивности пиков ХПЭЭ сплава Cu-4 ат. % Mn от температуры отжига, $E_p=100$ эВ.

Как видно из рисунков 2.12 и 2.13, изменения в приповерхностной области сплава, вызванные нагревом, приводят к существенной модификации спектров ХПЭЭ. На зависимости $I_{\text{Cu, Mn}}$ от T пики 7,2 и 47,5 эВ (ионизационные потери Mn) испытывают перегиб в интервале температур 650...750 К, что коррелирует с данными по составу поверхности, полученными из данных ЭОС. Такой же перегиб наблюдается и для зависимости энергии потерь объемного плазмона (пик 18,5 эВ) от температуры (рис. 2.13). При этом энергия остальных потерь лишь незначительно снижается.

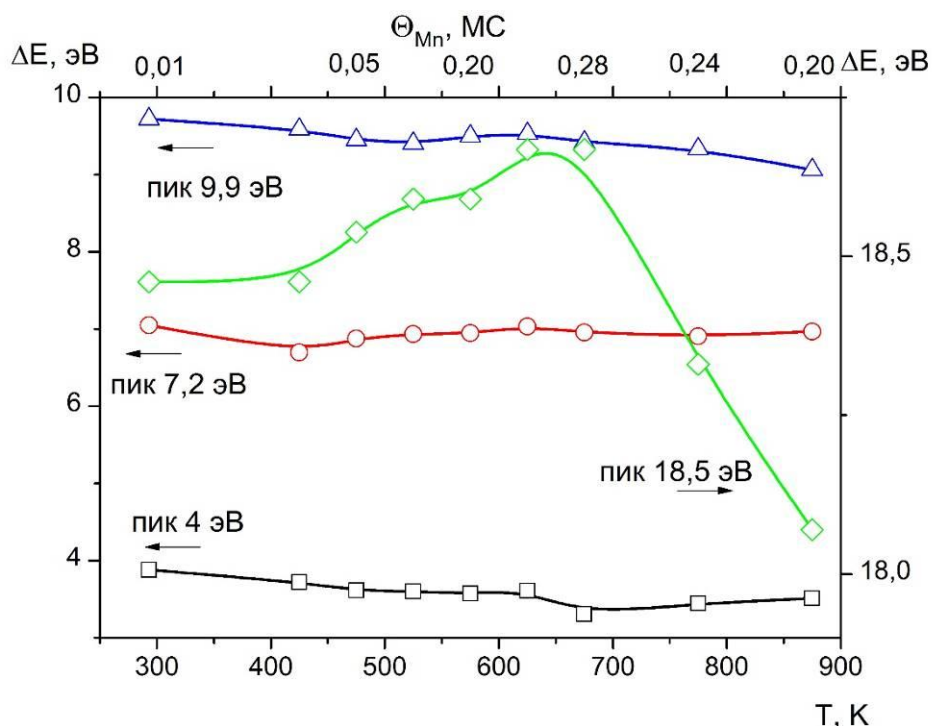


Рис. 2.13. Влияние температуры на энергетическое положение пиков ХПЭЭ сплава Cu-4 ат. % Mn, $E_p=100$ эВ.

Температурная зависимость интенсивности пиков ХПЭЭ для поликристалла Cu-22,5 ат.% Mn приведена на рис. 2.14. Нагрев, как и в случае монокристаллического образца, заметно изменяет форму спектра характеристических потерь. Малоинтенсивный пик, который регистрируется в исходном спектре ХПЭЭ при энергии 9,8 эВ, увеличивается с ростом θ_{Mn} и смещается в сторону больших значений ΔE . Анализ зависимости амплитуды указанного пика I_{Mn} от E_p , а также литературные данные ($\Delta E_{Mn} \sim 9,0 \dots 10,2$ эВ [96, 97]) позволяют интерпретировать его как поверхностный плазмон марганца $\hbar\omega_s^{Mn}$. Пик 19,1 эВ при нагреве незначительно уменьшается с ростом θ_{Mn} . Дополнительно к указанным пикам марганца при $T \geq 525$ К растет интенсивность линий объемной природы при энергиях 47,7 и 51 эВ (на рис. 2.10 и 2.11 не показаны), совпадающих по форме и энергии с данными [96]. Температурная зависимость интенсивности пиков, обусловленных медной компонентой сплава I_{Cu} , в основном, также согласуется с составом поверхности. Отметим, что все зависимости $I_{Cu, Mn}$ от T испытывают перегиб в интервале

температур 650...750 К (при относительно стабильном $\theta_{Mn} \sim 0,5$ МС), включающем температуру фазового перехода порядок-беспорядок в объеме сплава $T_k=675$ К [68].

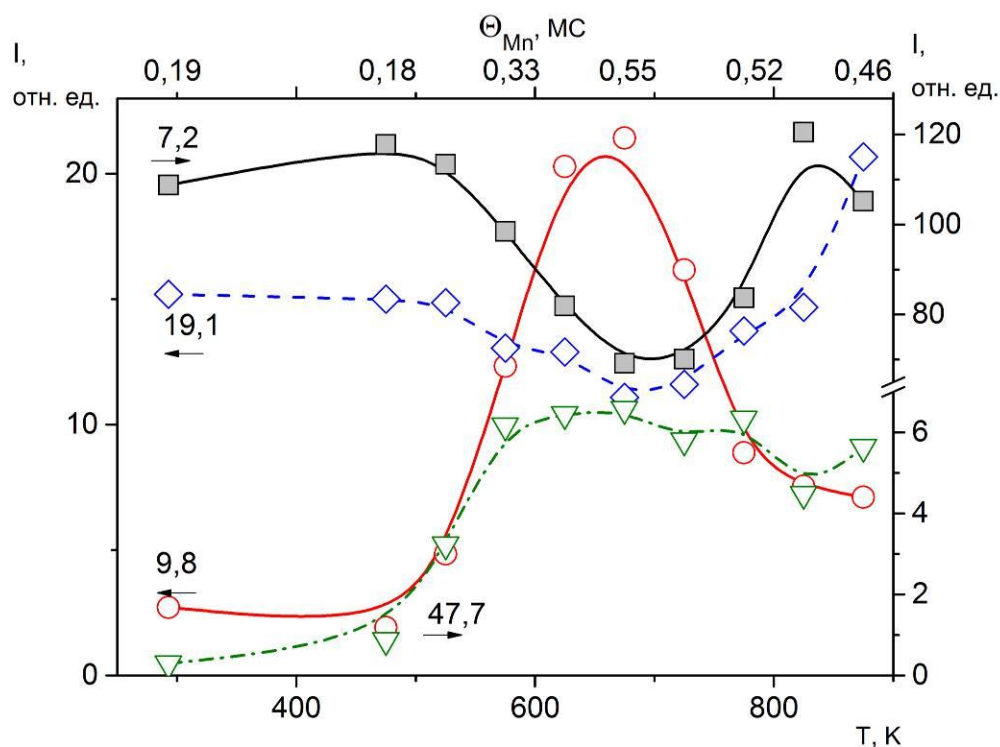


Рис. 2.14. Зависимость интенсивности пиков ХПЭЭ сплава Cu-22,5 ат. % Mn от температуры отжига, $E_p=100$ эВ

Зависимость энергии характеристических потерь от температуры $\Delta E_{Cu,Mn}=f(T)$, по сравнению с $I_{Cu,Mn}=f(T)$, имеет более сложный характер. На рисунках 2.15 и 2.16 видно, что энергия электронных возбуждений коллективной природы, связанных с медью ($\hbar\omega_s^{Cu}$ и $\hbar\omega_p^{Cu}$), растет с температурой, в то время как потеря энергии на межзонный переход марганца ($\Delta E_{Mn}=47,7$ эВ) незначительно снижается.

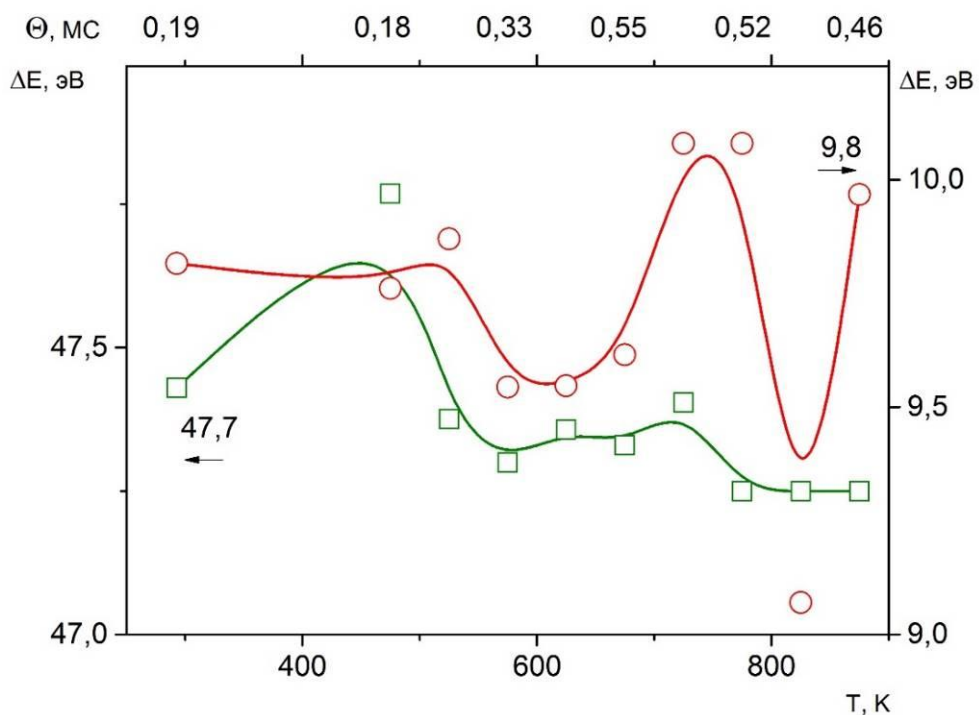


Рис. 2.15. Влияние температуры на энергетическое положение пиков ХПЭЭ меди в сплаве Cu-22,5 ат. % Mn, $E_p=100$ эВ.

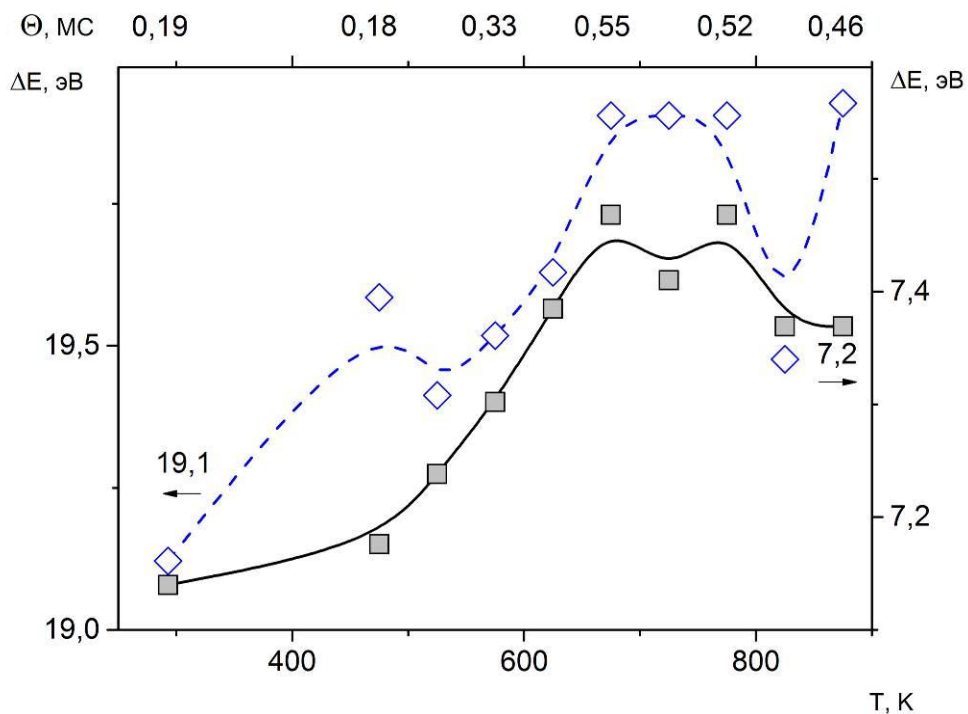


Рис. 2.16. Влияние температуры на энергетическое положение пиков ХПЭЭ марганца в сплаве Cu-22,5 ат. % Mn, $E_p = 100$ эВ.

Согласно [87, 89], основными причинами изменения зонной структуры элементов при сплавлении являются различие валентности компонентов сплава, размер зерен и степень упорядоченности атомов поверхности. В данном случае на форму и положение линий вблизи упругого пика наибольшее влияние могут оказывать сегрегация Mn и термостимулированное изменение кристаллической структуры поверхности [88], включающее залечивание радиационных дефектов после травления, термическое расширение и фазовые переходы типа «порядок – беспорядок». В частности, наблюдаемое на рисунке 2.16 в интервале $T=500\dots675$ К увеличение потерь энергии на плазмонные возбуждения Cu можно объяснить совместным действием двух факторов - ростом электронной плотности в результате перераспределения электронов от Mn (4 электрона на атом) к Cu (3 электрона на атом), и уменьшением атомной плотности поверхностного слоя при его обогащении Mn. Термическое расширение поверхности в этом случае действует в сторону понижения ΔE . Добавим, что на всех кривых $\Delta E_{Cu,Mn} = f(T)$, также как и на $I_{Cu,Mn} = f(T)$, заметны особенности в интервале температур $650\dots750$ К.

Из приведенных результатов для поликристалла Cu - 22,5 ат. % Mn видно, что в диапазоне $650\dots750$ К, когда состав поверхности стабилизируется вблизи $\theta_{Mn} \sim 0,5$ МС, структура спектров ХПЭЭ изменяется. Это возможно указывает на поверхностный структурный фазовый переход типа «порядок – беспорядок», растянутый по температуре вследствие поликристаллического строения сплава.

2.2.3. Спектры ХПЭЭ (100) Cu–4 ат. % Mn и Cu–22,5 ат. % Mn в зависимости от энергии первичного пучка

В ряде работ последнего времени показано [88], что на распределение компонентов вблизи свободной поверхности упорядочивающихся сплавов влияет степень атомного порядка глубоколежащих слоев. Подобные эффекты можно ожидать и в медно-марганцевых сплавах. Для анализа строения приповерхностного слоя сплавов перспективно применение низкоэнергетической

спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, изучая зависимости спектров от энергии первичного пучка, поскольку E_p пропорциональна глубине зондирования.

На рис. 2.17 показаны спектры ХПЭЭ исследуемого сплава в зависимости от энергии первичного пучка для монокристаллического образца (100) Cu – 4 ат. % Mn после отжига и охлаждения до комнатной температуры. На рисунках 2.18 и 2.19 представлены зависимости интенсивностей и энергий потерь пиков ХПЭЭ от энергии первичного пучка.

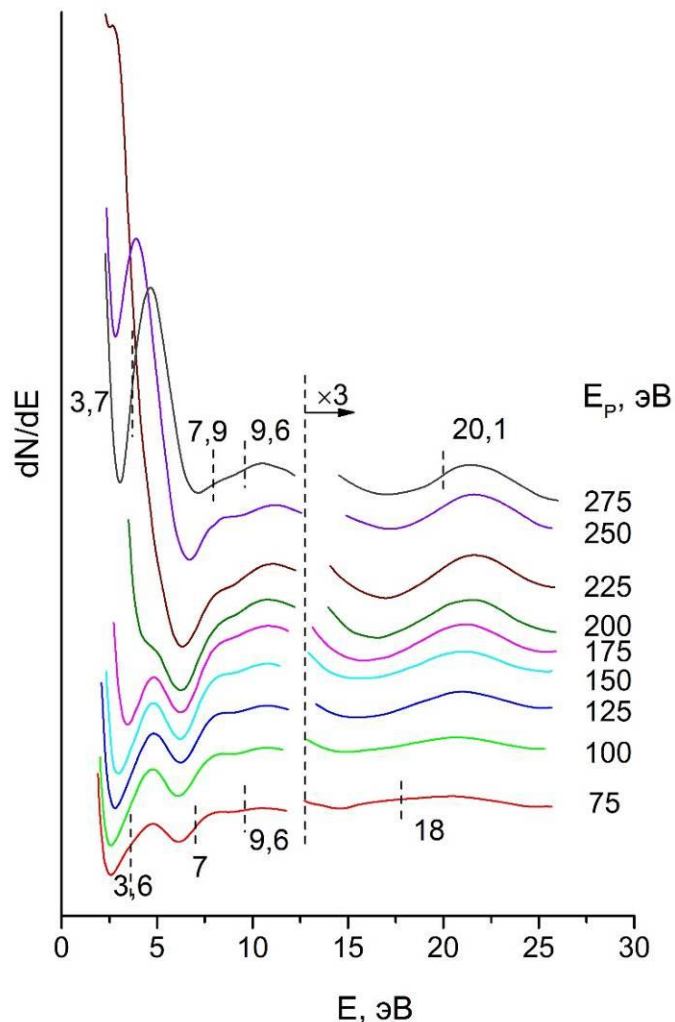


Рис. 2.17. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-4 ат. % Mn после отжига ($T=875$ К) и охлаждения образца ($\theta_{Mn} \sim 0,5$ МС), записанные при $T=300$ К для различных энергий первичных электронов.

По поведению интенсивности пика с энергией 7 эВ (рис. 2.18) можно судить о распределении компонентов в поверхностном слое, обогащенном марганцем в результате отжига и термостимулированной сегрегации. Концентрация Mn изменяется немонотонно, с локальным максимумом, предположительно, во втором атомном слое. Следует отметить, что неоднородное распределение компонентов в поверхностном слое характерно для большинства упорядочивающихся сплавов [88].

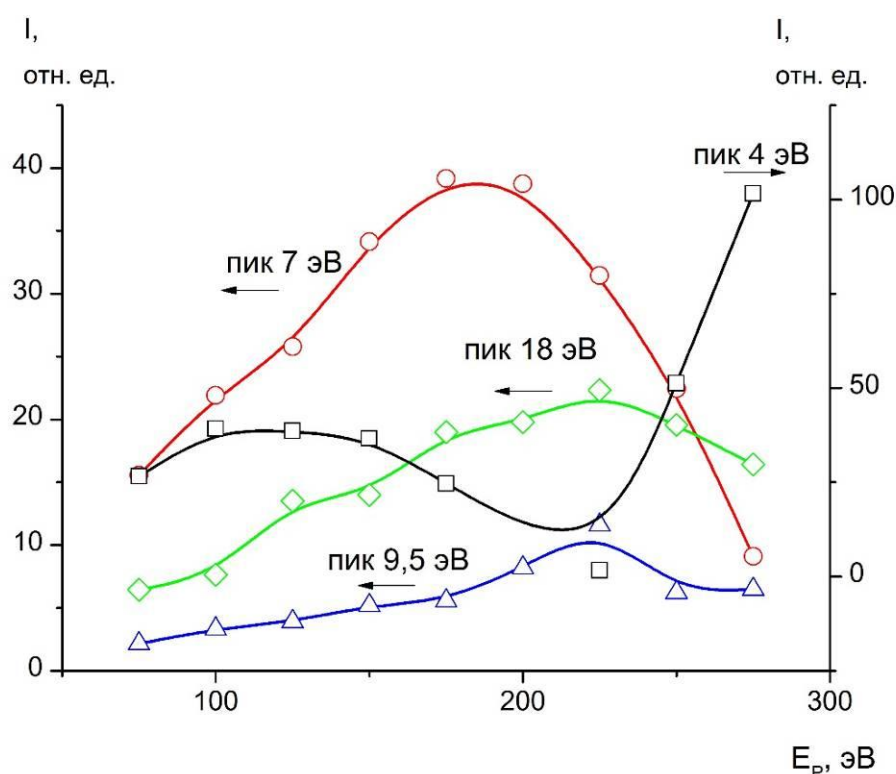


Рис. 2.18. Зависимость интенсивности пиков ХПЭЭ сплава Cu-4 ат. % Mn от E_p для отожженной поверхности сплава.

На зависимости энергии характеристических пиков от энергии первичных электронов (рис. 2.19) стоит отметить заметный рост по энергии пика 18 эВ до ≈ 20 эВ, что также связано с неравномерным распределением марганца по глубине. Остальные пики изменяются незначительно.

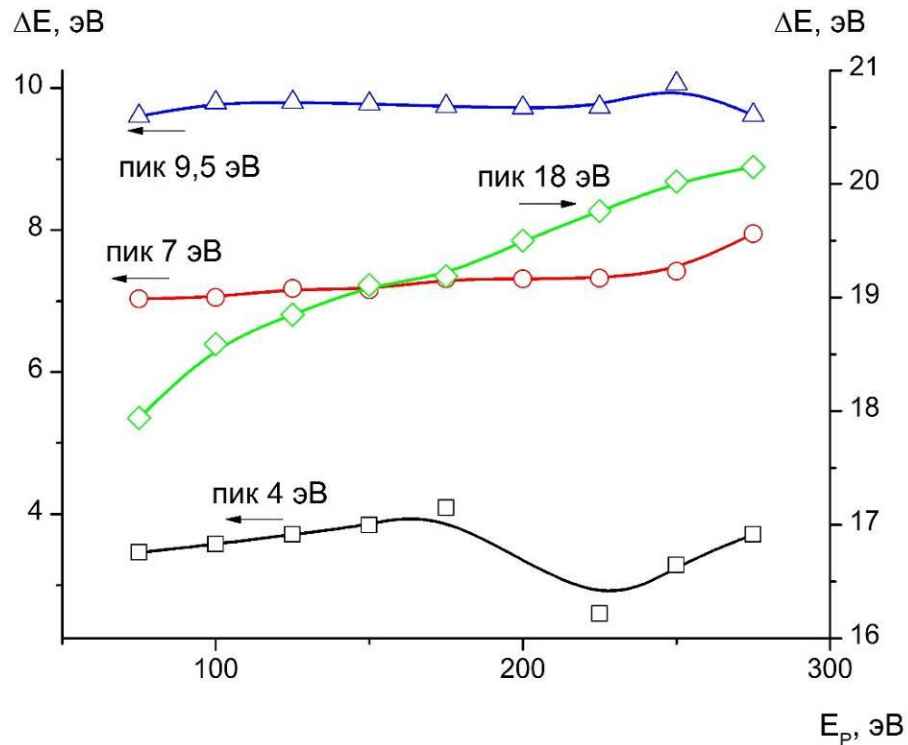


Рис. 2.19. Зависимость энергетического положения пиков ХПЭЭ сплава Cu-4 ат. % Mn от E_p для отожженной поверхности сплава.

Для поликристаллического образца Cu-Mn также был записан ряд зависимостей спектров ХПЭЭ от энергии первичного пучка при различных температурах отжига. На рис. 2.20 приведены спектры, записанные после очистки образца перед отжигом, то есть соответствующие исходному состоянию поверхности. Так же записаны спектры при $T = 675$ К (температура максимального покрытия поверхности марганцем) и при $T = 875$ К (максимальная температура отжига), которые приведены на рис. 2.21 и 2.22, соответственно. На рис. 2.23 показана зависимость спектров от E_p для поверхности Cu-Mn после отжига и охлаждения до комнатной температуры.

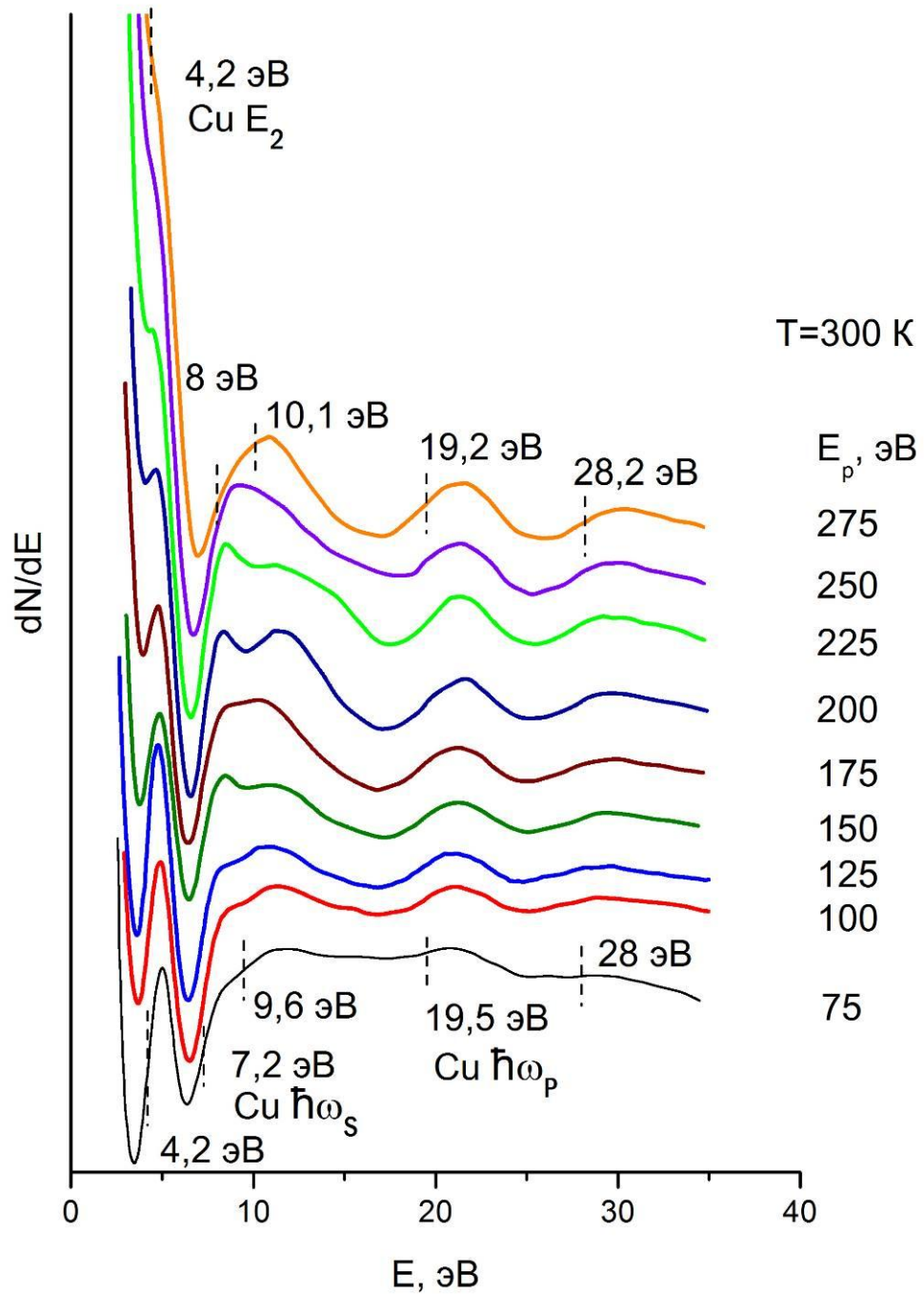


Рис. 2.20. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-22,5 ат. % Mn после ионной очистки ($\theta_{Mn} \sim 0,18\text{ МС}$), записанные при $T=300\text{ K}$ перед отжигом для различных энергий первичных электронов

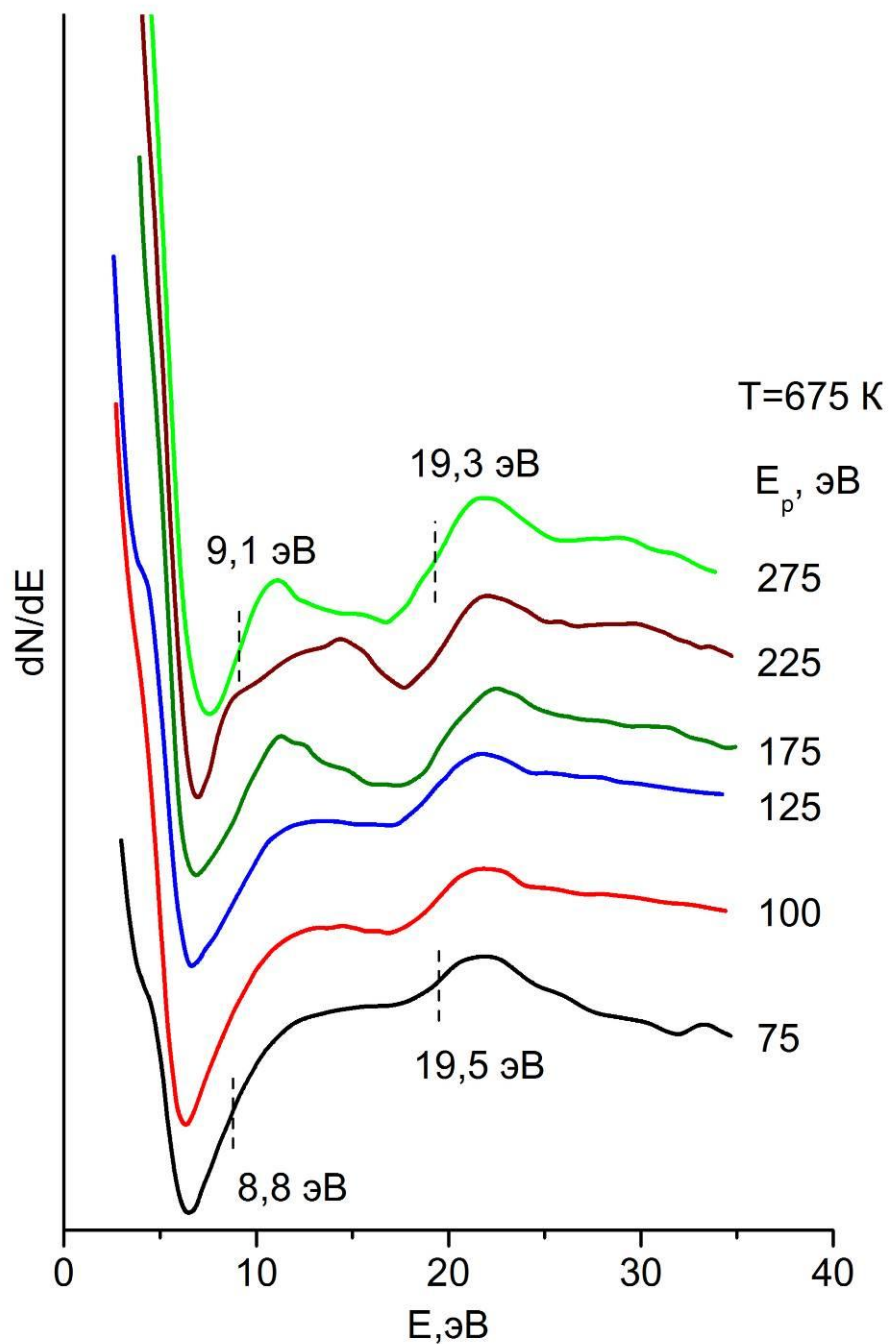


Рис. 2.21. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-22,5 ат. % Mn записанные во время отжига при $T=675\text{ K}$ ($\theta_{Mn} \sim 0,55\text{ MC}$) для различных энергий первичных электронов

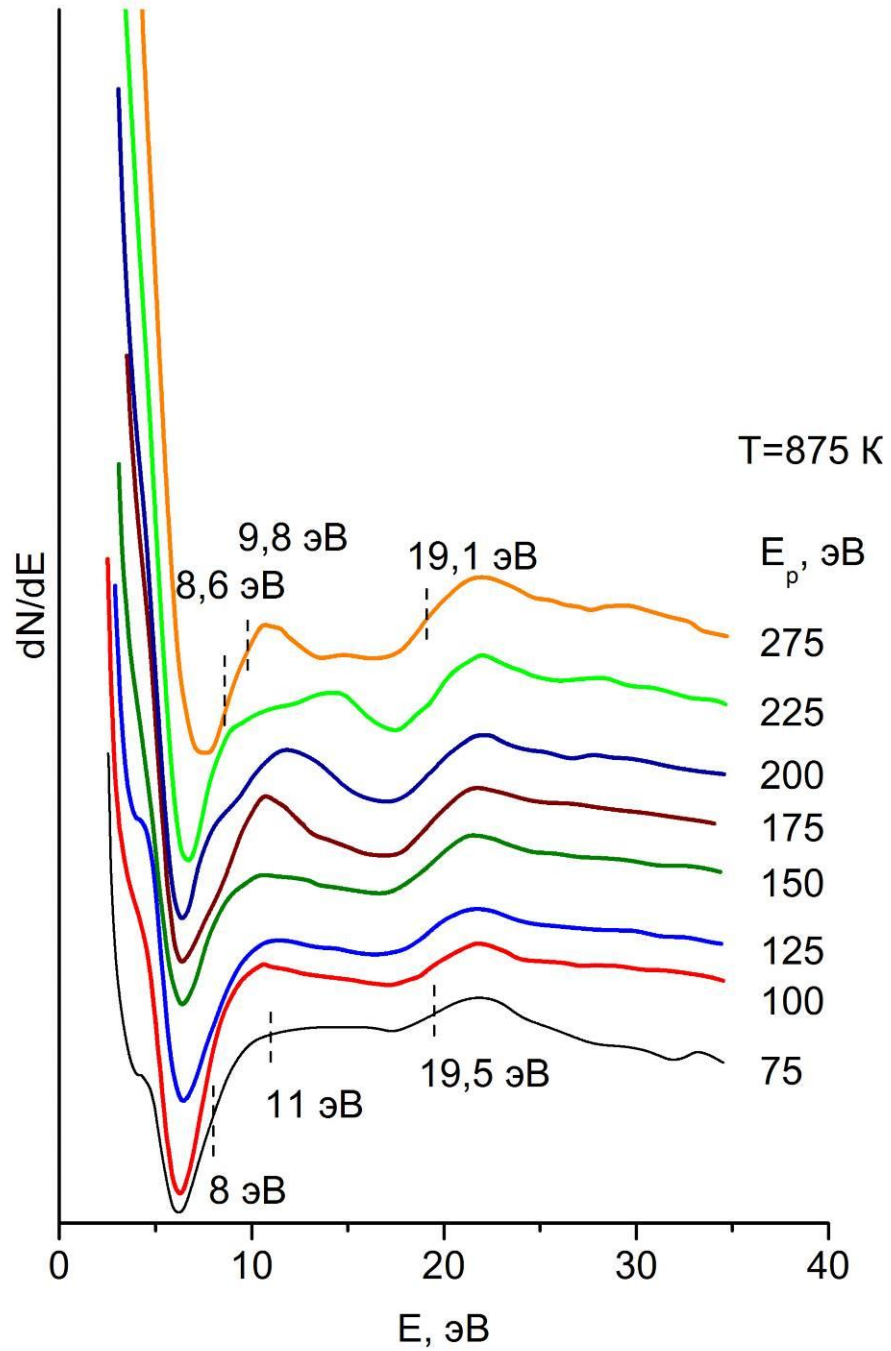


Рис. 2.22. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-22,5 ат. % Mn записанные во время отжига при $T=875\text{ K}$ ($\theta_{\text{Mn}} \sim 0,46\text{ MC}$) для различных энергий первичных электронов

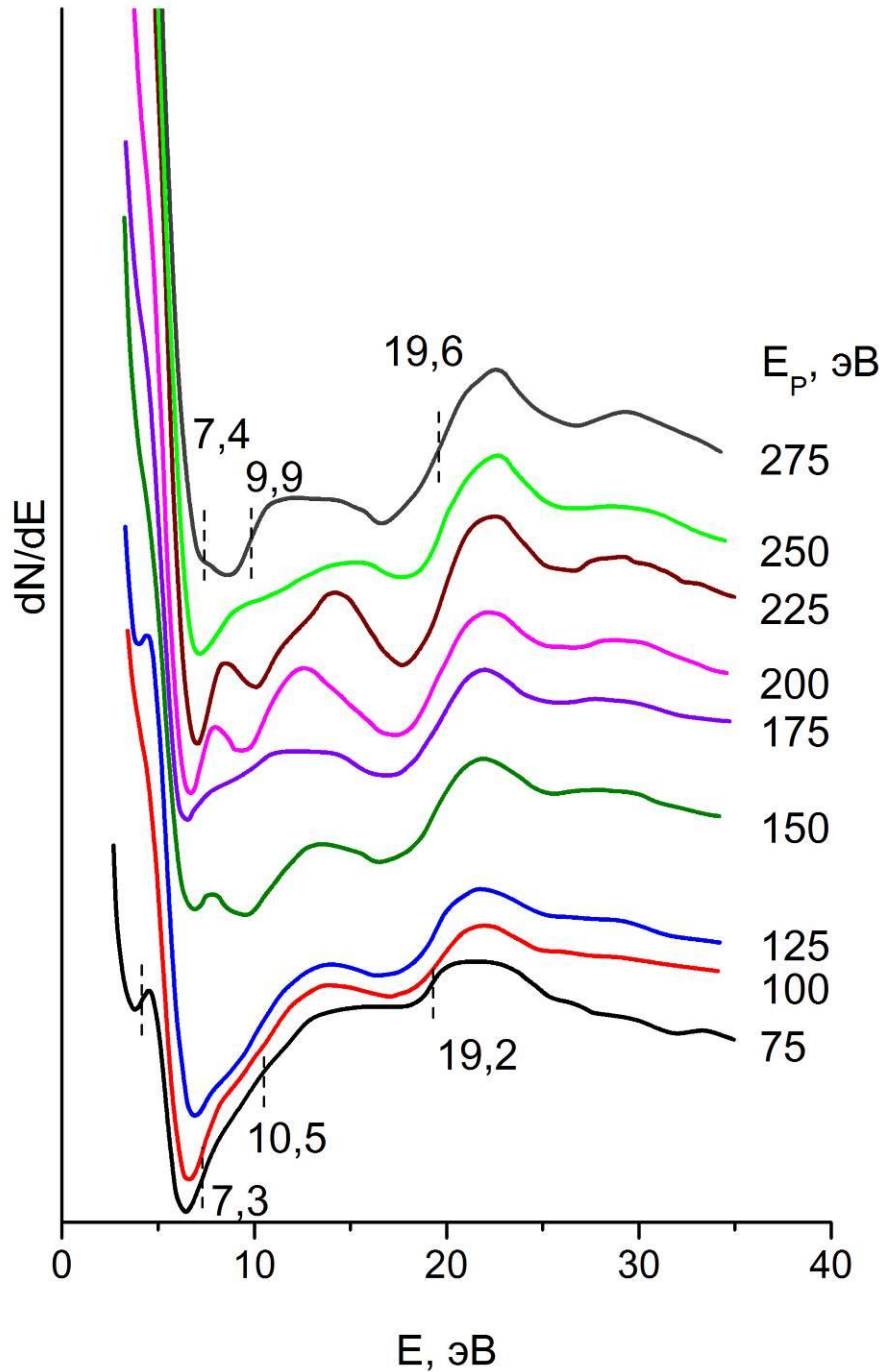


Рис. 2.23. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава Cu-22,5 ат. % Mn после отжига ($T=875$ К) и охлаждения образца ($\theta_{Mn} \sim 0,5$ МС), записанные при $T=300$ К для различных энергий первичных электронов

Как видно из рисунка 2.23 при $E_p = 75 \dots 125$ эВ основной вклад в структуру спектра от очищенной поверхности вносят электронные возбуждения, связанные с Cu - $\Delta E_{Cu} = 4,2$ эВ, $\hbar\omega_s^{Cu} = 7,2$ эВ, $\hbar\omega_b^{Cu} = 19,5$ эВ и гибридная мода

$\hbar\omega_s^{Cu} + \hbar\omega_b^{Cu} = 28$ эВ [95, 98]. Марганец представлен малоинтенсивными пиками 9,6, 47,5 и 50,5 эВ [97], амплитуда которых коррелирует с его низкой концентрацией. Отметим, что пик 19,5 эВ, возможно, представляет собой результат наложения объемных плазмонов меди и марганца ($\hbar\omega_b^{Mn} \approx 21$ эВ).

Интенсивность большинства линий с ростом E_p монотонно уменьшается или растет в соответствии с их поверхностной (4,2 эВ) или объемной (19,5, 28, 47,5 и 50,5 эВ) природой, в тоже время как поверхностные плазмоны Cu и Mn явно проявляют более сложный, осциллирующий характер зависимости от E_p .

При высоких температурах отжига спектры (приведенные на рисунках 2.21 и 2.22) заметно изменяют свою форму, в частности амплитуда низкоэнергетического пика с энергией 4,2 эВ падает. Основными пиками на спектрах остаются 9,6 эВ и 19,5 эВ.

Спектры ХПЭЭ, полученные для поверхности отожженного образца при $E_p = 75 \dots 125$ эВ (рис. 2.23), заметно отличаются от спектров исходной поверхности не только возросшим вкладом электронных возбуждений Mn, но и более выраженным изменением с E_p . Зависимость интенсивности ($I_{Cu,Mn} = f(E_p)$) и энергии пиков ($\Delta E_{Cu,Mn} = f(E_p)$) от энергии падающих электронов E_p показана на рисунках 2.24 и 2.25.

Из рис. 2.24 видно, что, как и в случае распыленной поверхности, интенсивность потерь энергии объемного характера растет с E_p , а линии поверхностных плазмонов $I_{Cu,Mn}^{pl}$ изменяются немонотонно. Однако, можно заметить, что кривые $I_{Cu,Mn} = f(E_p)$ плазмонов сдвинуты друг относительно друга по шкале энергий. Среди зависимостей вида $\Delta E_{Cu,Mn} = f(E_p)$ выделяются потери энергии на возбуждение объемного плазмона Cu, которые растут с глубиной зондирования (рис. 2.25). Этот факт можно интерпретировать как увеличение числа электронов на атом меди по мере удаления от поверхности сплава

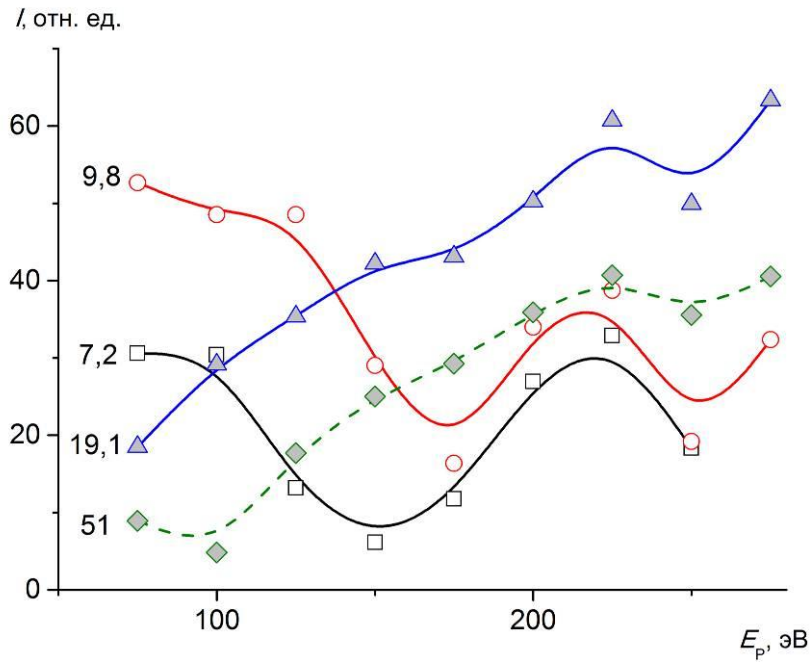


Рис. 2.24. Зависимость интенсивности пиков потерь энергии Cu (7,2 и 19,1 эВ) и Mn (9,8 и 51 эВ) от E_p для отожженной поверхности сплава.

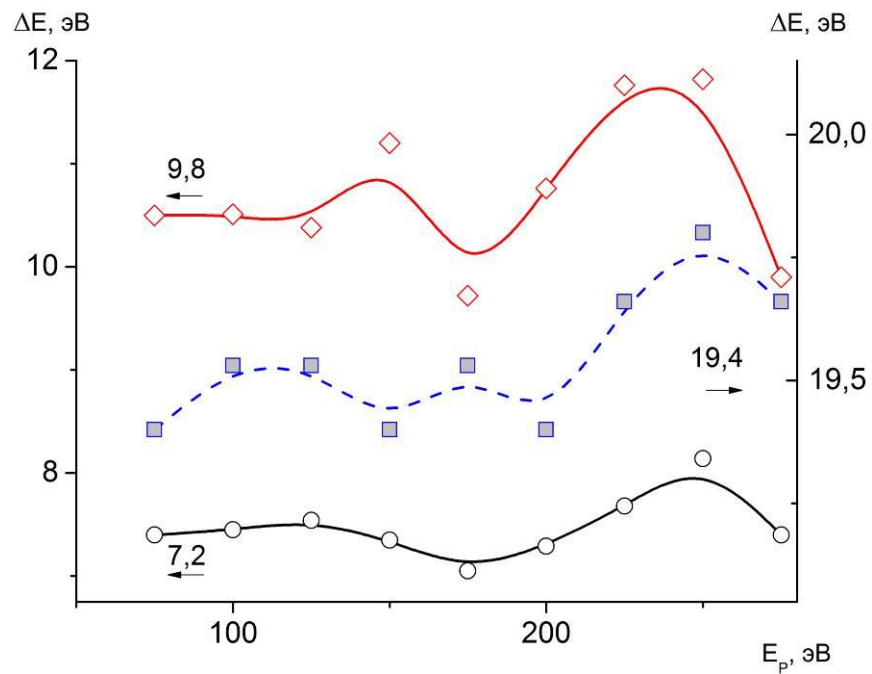


Рис. 2.25. Зависимость энергетического положения пиков Cu (7,2 и 19,1 эВ) и Mn (9,8 эВ) от E_p для отожженной поверхности сплава

Для оценки распределения примеси по глубине до и после отжига, основываясь на предположении, что относительная интенсивность характеристического пика пропорциональна содержанию примеси, была построена зависимость $I_{отн}$ для поверхностного плазмона марганца в сплаве $Cu_{77,5}Mn_{22,5}$ (рис. 2.26).

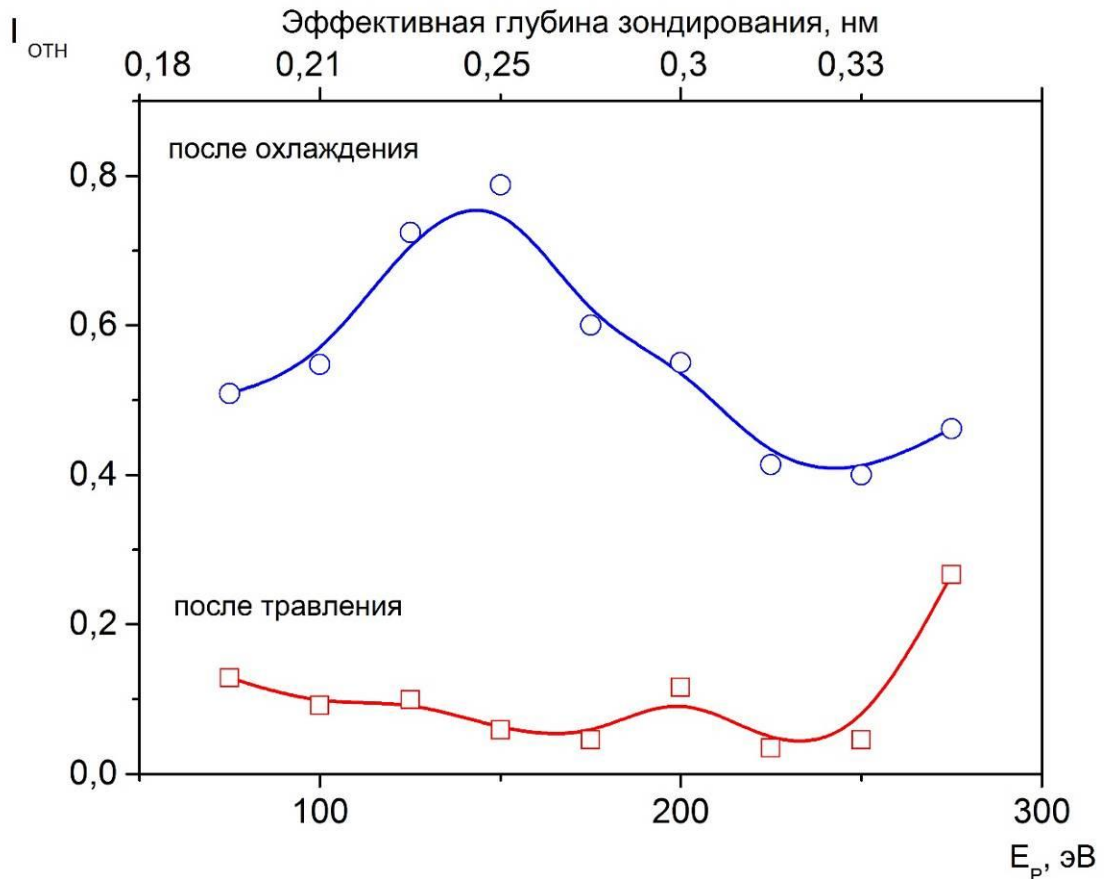


Рис. 2.26. Относительный вклад интенсивности линии поверхностного плазмона Mn в электронный спектр (η_{Mn}^s) для распыленной поверхности (нижняя кривая) и отожженной поверхности с $\theta_{Mn} \sim 0,5$ МС (верхняя кривая).

Из рисунка видно, что приповерхностный слой после ионно-аргонной бомбардировки характеризуется низким содержанием и относительно однородным распределением Mn, формирующимся в результате ионного перемешивания. Поверхностный слой отожженного образца, по сравнению с исходной поверхностью, содержит почти в 3 раза больше Mn, который

распределен по внешним атомным слоям неравномерно – с локальным максимумом во 2 слое.

2.2.4. Дифракционные картины поверхности сплава (100) Cu 4 ат. % Mn

Для изучения атомной структуры и динамических характеристик монокристалла Cu-Mn был снят ряд дифракционных картин от поверхности образца. Для измерения профилей отдельных максимумов ДМЭ-картины, наблюдаемые на экране коллекторе дифрактометра, регистрировали в цифровом виде, затем двумерные ДМЭ-изображения с помощью специального программного обеспечения переводили в трехмерные, по которым и определялись характеристики отдельных максимумов и уровня фона рядом с рефлексом [99]. На рисунке 2.27 показана ДМЭ-картина от очищенной поверхности монокристалла (100) Cu-4 ат. % Mn, соответствующая структуре (100)-(1×1) (а), а также ее 3D-представление (б).

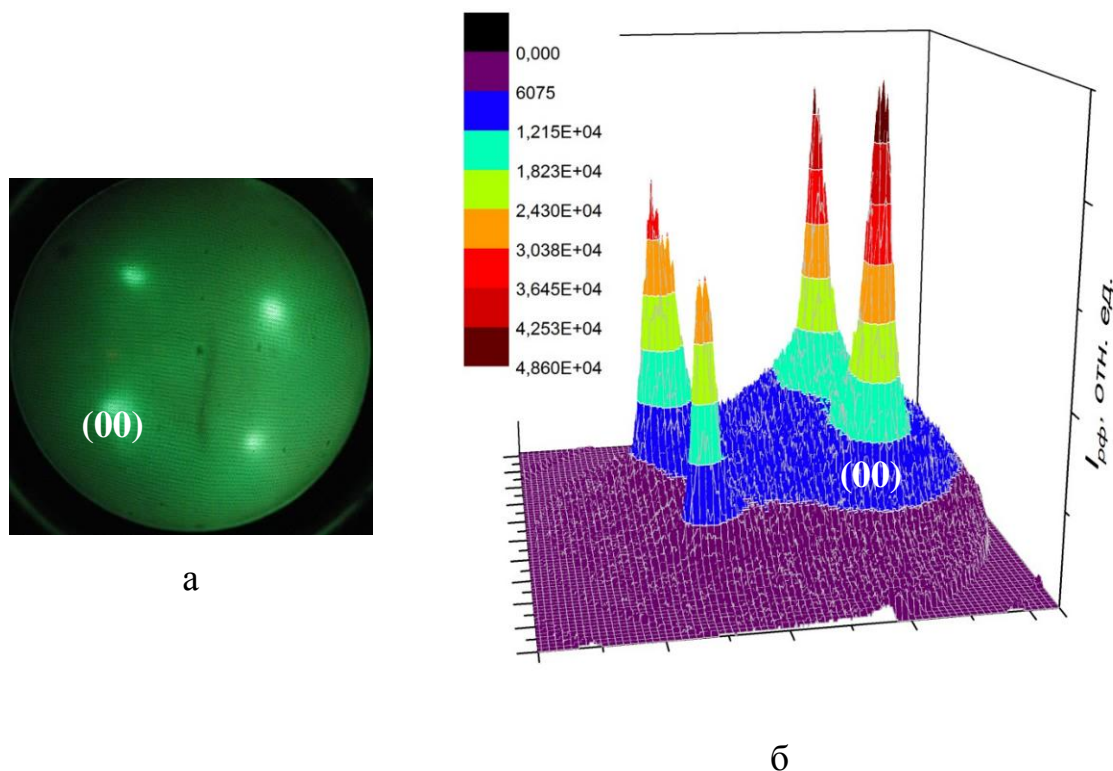


Рис 2.27. ДМЭ-картина, полученная от поверхности (100) Cu-4 ат. % Mn после ионной очистки ($\theta_{\text{Mn}}=0,01$ МС, $E_p=120$ эВ) (а) и ее 3D-представление (б).

На рис. 2.28 представлен зеркальный рефлекс (00) (из ДМЭ-картины, изображенной на рис. 2.28) (а), а также его 3D-представление рефлекса после обработки и сглаживания исходного изображения (б).

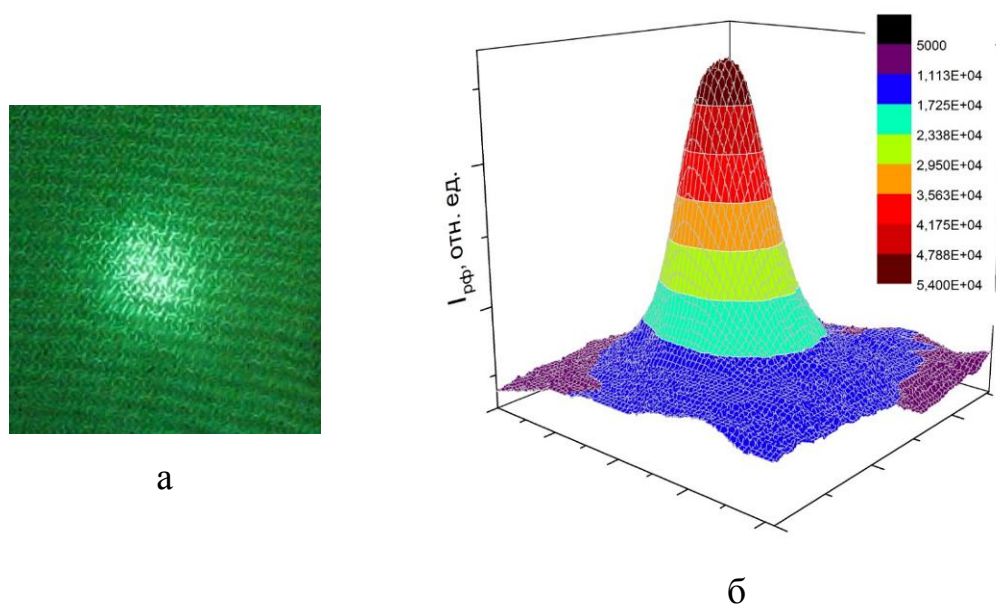


Рис. 2.28. Зеркальный рефлекс (00) структуры (100)-(1×1) (а), а также его 3D-представление после обработки и сглаживания исходного изображения (б).

С целью калибровки измерительной системы была снята зависимость интенсивности дифракционного максимума (00) от тока первичных электронов в диапазоне $I_p = 0 \dots 50$ мкА. Полученные дифракционные картины при различных температурах отжига и зависимость $I_{(00)} = f(I_p)$ показаны на рисунке 2.29. Как видно из приведенного графика эта зависимость носит практически линейный характер, причем нулевому значению тока с хорошей точностью соответствует нулевая интенсивность рефлекса. Полученный результат подтверждает адекватность выбранной методики измерений и, в целом, работоспособность экспериментальной установки.

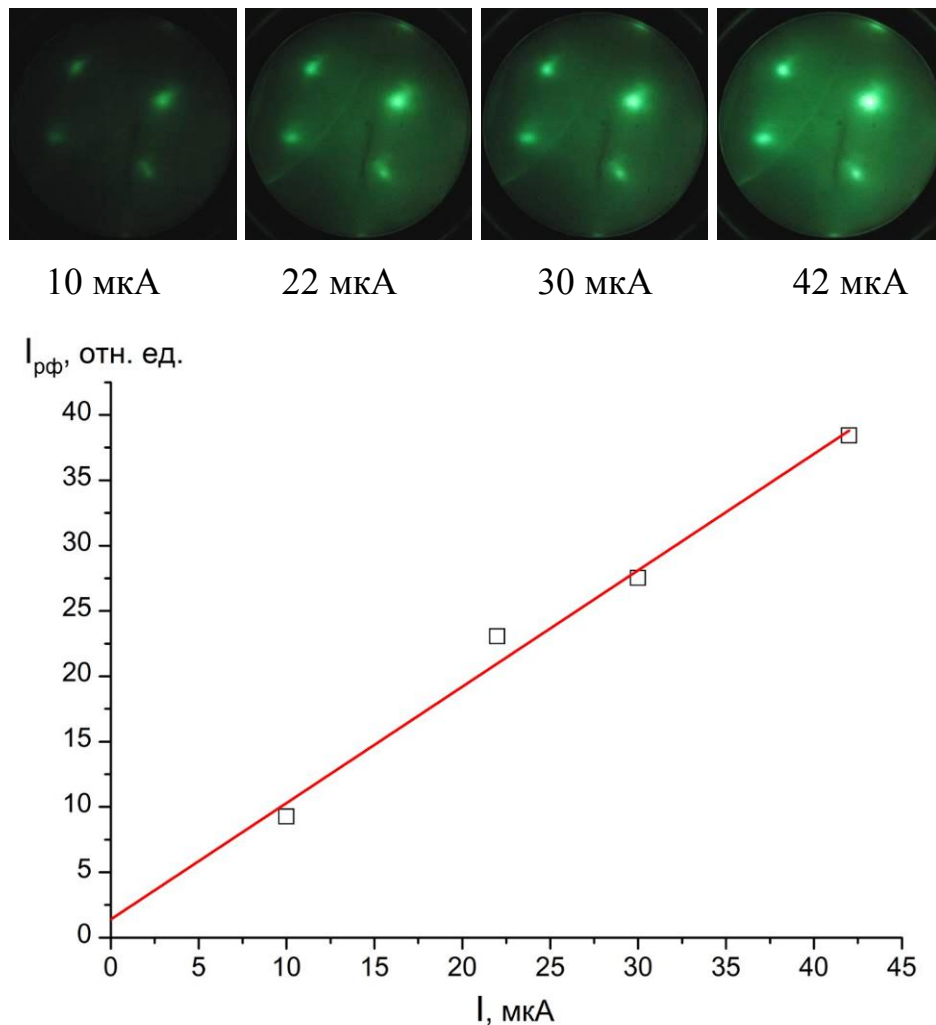
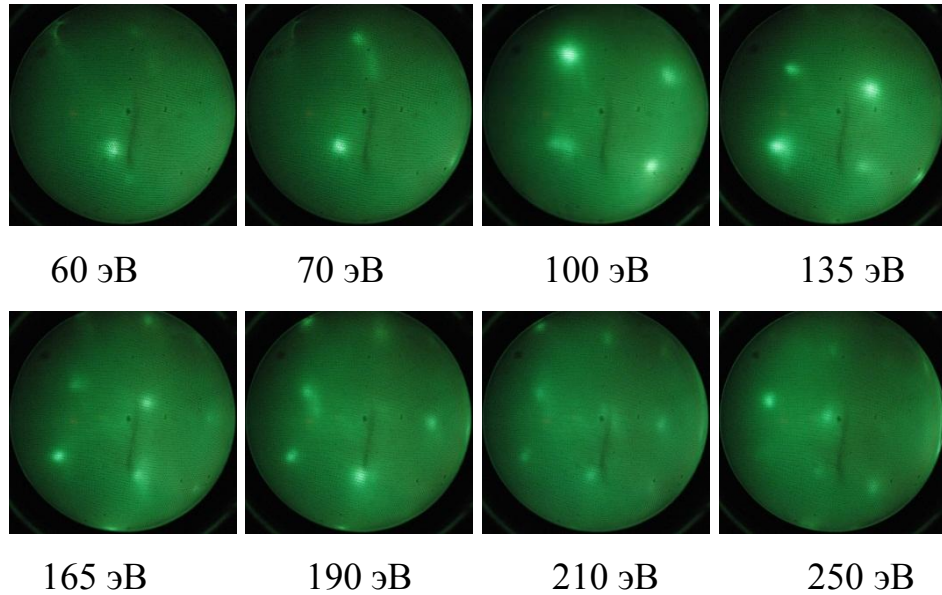


Рис. 2.29. Зависимость интенсивности дифракционного рефлекса (00) от тока первичных электронов.

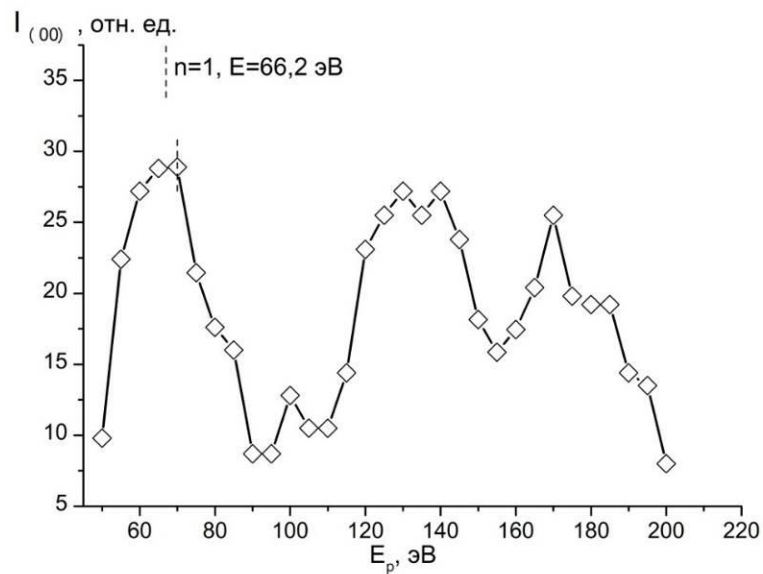
Отжиг и связанная с ним сегрегация Mn изменяют состав и атомно-электронные свойства приповерхностного слоя, что отражается на интенсивности и форме профиля дифракционных рефлексов. Как показывают измерения, выполненные методом ЭОС, нагрев кристалла в интервале 475...875 К приводит к обогащению поверхности марганцем. Максимальное покрытие марганца $\theta_{\text{Mn}} \sim 0,28$ МС (в долях монослоя) достигается при $T=675$ К. В процессе охлаждения образца θ_{Mn} понижается и при $T=300$ К составляет 0,17 МС. Это величина превышает объемное значение примерно в 4 раза.

При изучении температурной зависимости интенсивности рефлексов необходимо использовать дифракционные максимумы, для которых выполняется

условие Вульфа-Брэгга. С целью их выделения для пучка электронов, зеркально отраженного от поверхности исследуемого сплава (00), были сняты профили интенсивности в зависимости от энергий первичных электронов ($I(E_p)$ -кривые) в диапазоне $E_p=50\dots275$ эВ (рис. 2.30).



а



б

Рис. 2.30. ДМЭ-картины, полученные при различных энергиях первичного пучка (а) и зависимость от E_p интенсивности зеркального рефлекса (б).

На рис. 2.30 приведены ДМЭ-картины, полученные при различных энергиях первичного пучка (а) и зависимость от E_p интенсивности зеркального рефлекса (б).

Аналогичная зависимость для дифракционного максимума (01) представлена на рисунке 2.31. Как видно из рис. 2.30 при скользящем падении первичного пучка наблюдается только один дифракционный максимум первого порядка, соответствующий отражению Вульфа-Брэгга. Остальные соответствуют рефлексам, возникающим в результате многократного рассеяния.

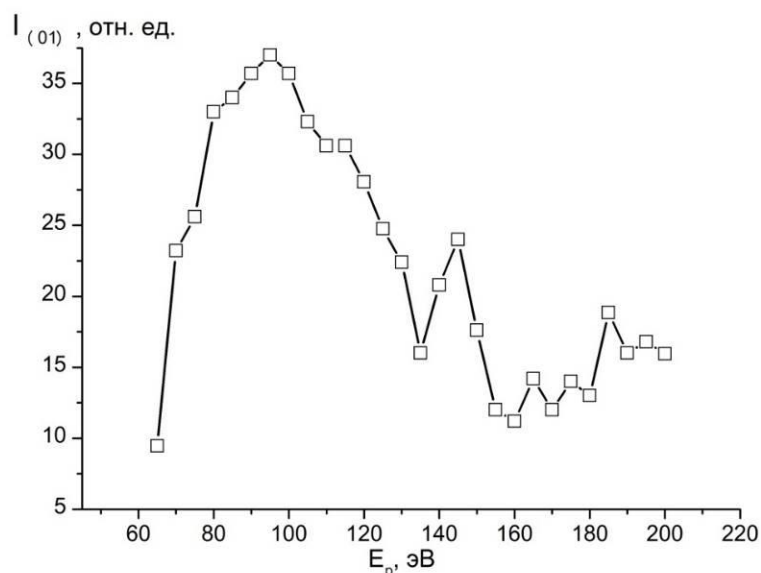


Рис. 2.31. Зависимость интенсивности дифракционного максимума (01) от энергии первичного пучка.

Фотометрические измерения показали, что ДМЭ-картины от очищенной поверхности монокристалла (100) Cu-4 ат. % Mn имеют яркие рефлексы и симметрию, соответствующую структуре (1×1) выбранной грани. Они характеризуются относительно высоким уровнем фона, и уширенными дифракционными максимумами. В качестве примера на рис. 2.32 показаны сечения 3D-профиля зеркального рефлекса (00) плоскостями равной интенсивности, полученные в процессе нагрева распыленной поверхности кристалла. На рисунке видно, что контуры, соответствующие одинаковой

интенсивности, имеют эллипсовидную форму и вытянуты в направлении [001]. С повышением температуры отжига (и соответственно, содержания марганца в поверхностном слое) контуры заметно сужаются, однако эллипсовидная форма сохраняется.

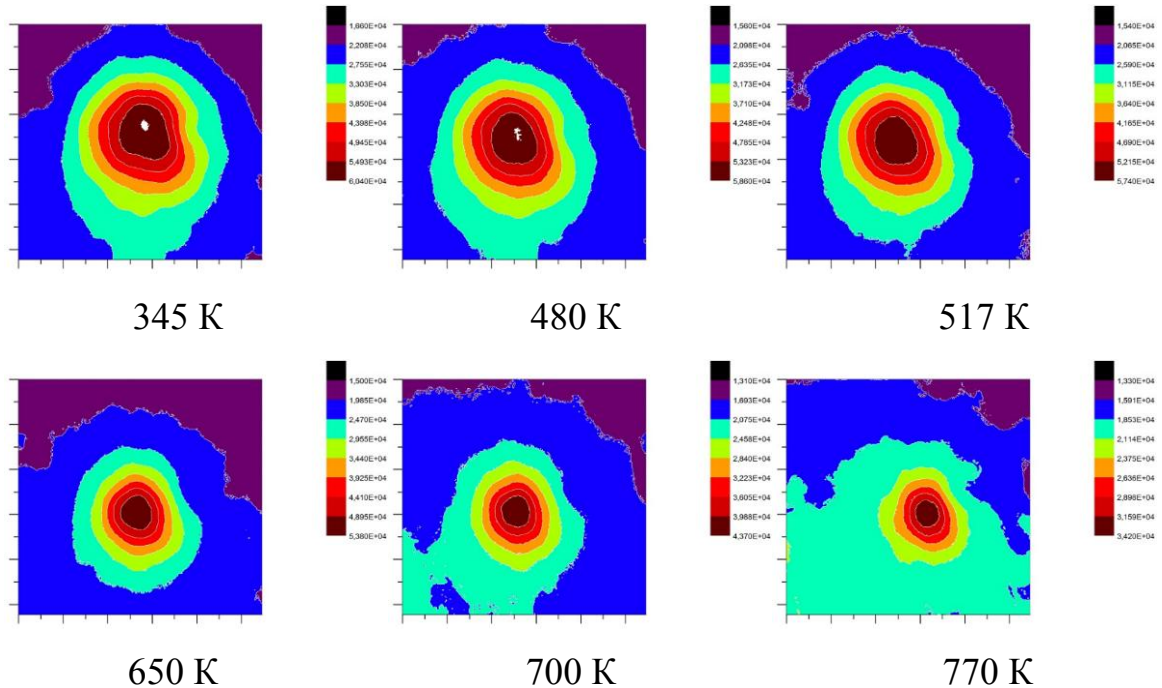


Рис. 2.32. Сечения 3D-профиля зеркального рефлекса (00) плоскостями равной интенсивности, полученные в процессе нагрева распыленной поверхности кристалла.

На дифракционных картинах от поверхности отожженного образца ($\theta_{\text{Mn}} = 0,17$ МС) при $T = 300$ К сверхструктурные рефлексы не наблюдаются. С другой стороны, фотометрия ДМЭ-картин показывает, что, несмотря на отсутствие новой 2D-фазы, атомная структура поверхности кристалла (100) Cu-4 ат. % Mn существенно изменяется. В результате отжига и сегрегации Mn зеркальный рефлекс сужается, а его интенсивность (после охлаждения) падает, одновременно с этим снижается уровень фона. Вероятной причиной этого является замещение почти 20 % атомов Cu в узлах поверхностной решетки атомами Mn. Факторы, обусловленные увеличением параметра поверхностной

элементарной ячейки при добавлении Mn [100] и уменьшением эффективной массы рассеивающих центров, не столь существенны.

На рис. 2.33 показаны картины ДМЭ для поверхности исследуемого образца при комнатной температуре до и после отжига. Из него видно, что в результате отжига так и не образовались сверхструктурные рефлексы, из чего следует, что 4 ат.% Mn в объеме недостаточно для реконструкции грани (100). Так же заметно падение интенсивности пиков ДМЭ после отжига.

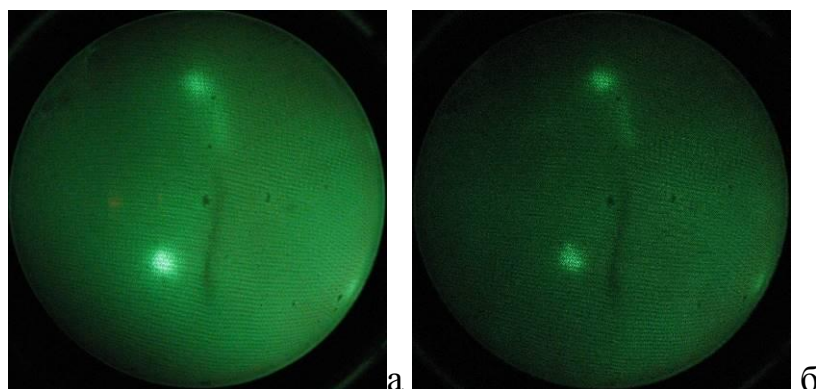
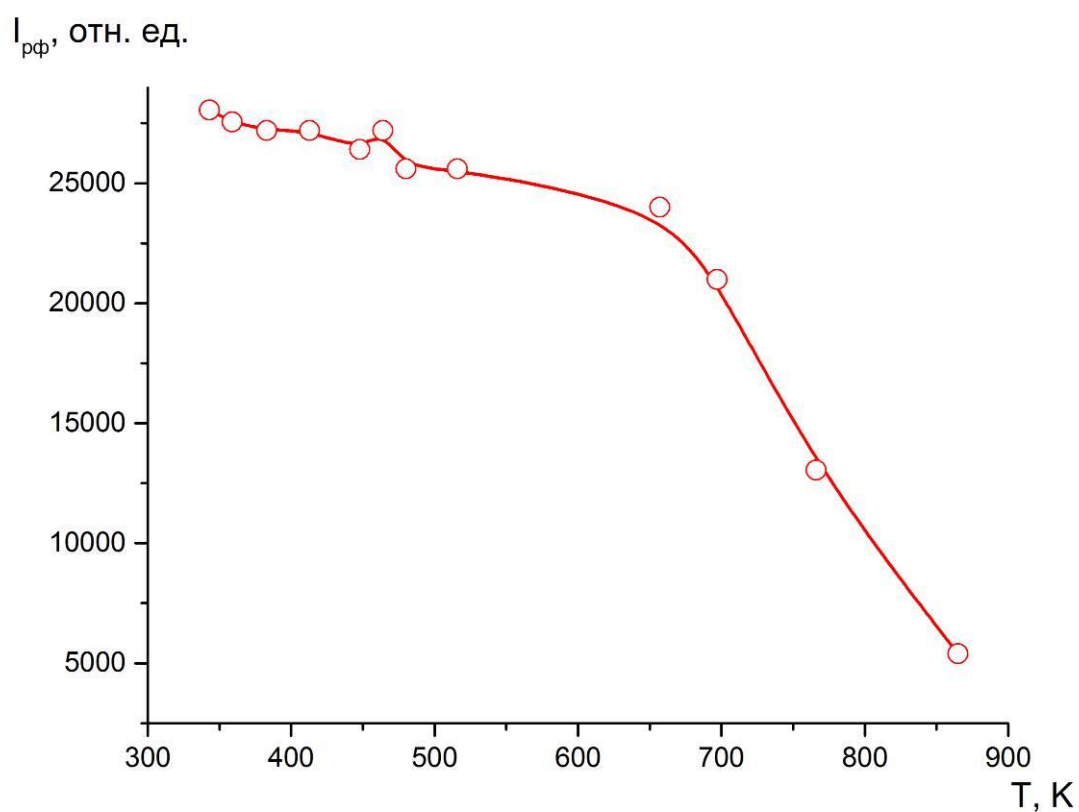
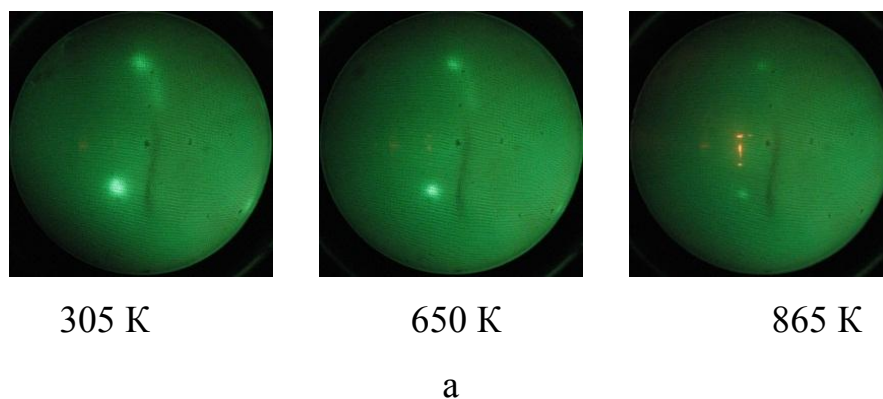


Рис. 2.33. Дифракционные картины поверхности сплава (100) Cu 4 ат. % Mn при комнатной температуре ($E_p=70$ эВ) для поверхности после травления (а) и после отжига и охлаждения (б).

Регистрация температурных зависимостей $I_{рф}(T)$ является основной экспериментальной задачей при исследовании динамических свойств поверхности методом ДМЭ, в частности для (100) Cu-4 ат. % Mn были сняты дифракционные картины в процессе нагрева до 875 К и последующего охлаждения до комнатной температуры. Зависимости таким образом снимались для двух состояний поверхности – нагрев после ионно-аргонного распыления (неравновесное состояние) и охлаждение после высокотемпературного отжига (равновесное состояние). После распыления поверхность обеднена марганцем и имеет высокую степень дефектности, а после отжига в результате сегрегации поверхность обогащена марганцем, и кроме того имеет меньшую концентрацию радиационных дефектов.

На рис. 2.34 представлены дифракционные картины от поверхности сплава, полученные при различных температурах в процессе нагрева образца, а также соответствующая зависимость интенсивности зеркального рефлекса от температуры.



б

Рис. 2.34. ДМЭ-картины от поверхности сплава, полученные при различных температурах в процессе нагрева образца (а) и соответствующие зависимости интенсивности от температуры отжига (б).

Аналогичные данные, полученные в процессе охлаждения после отжига образца приведены на рисунке 2.35.

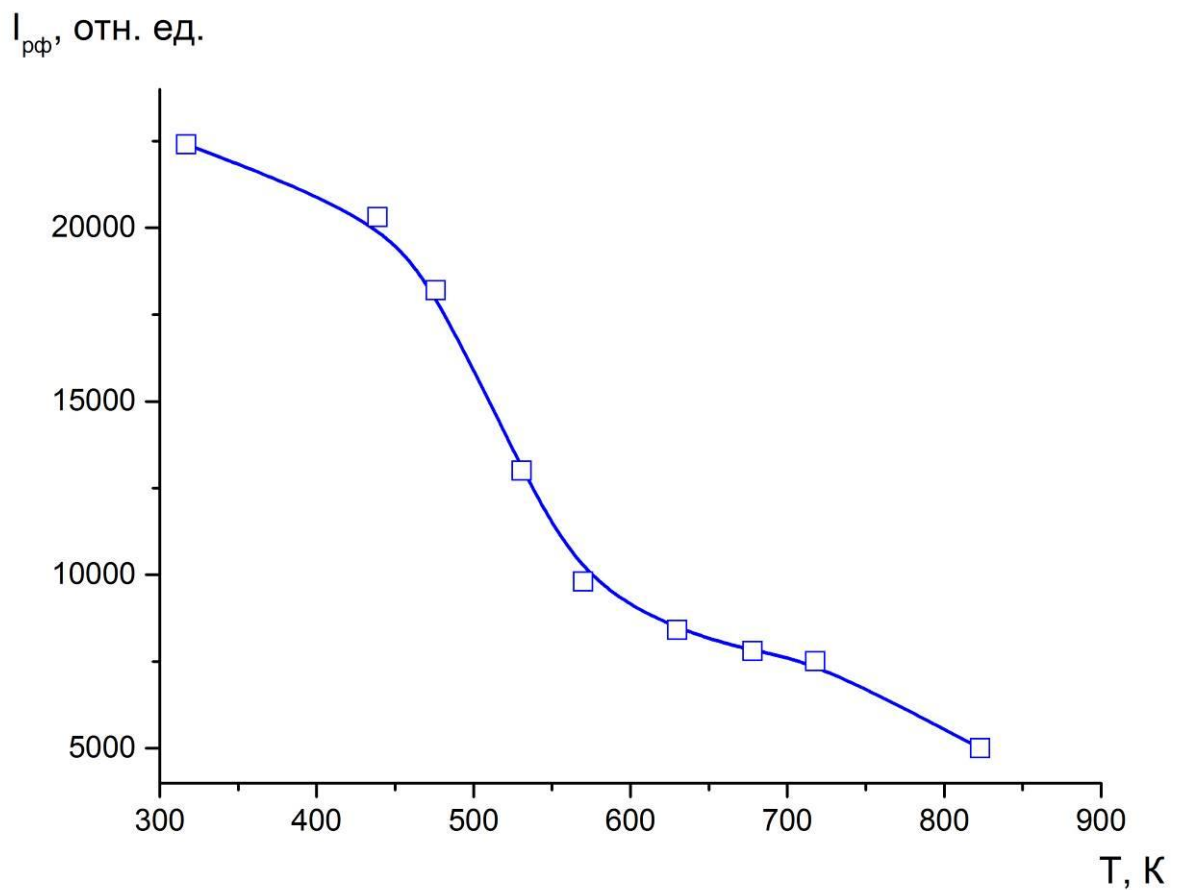
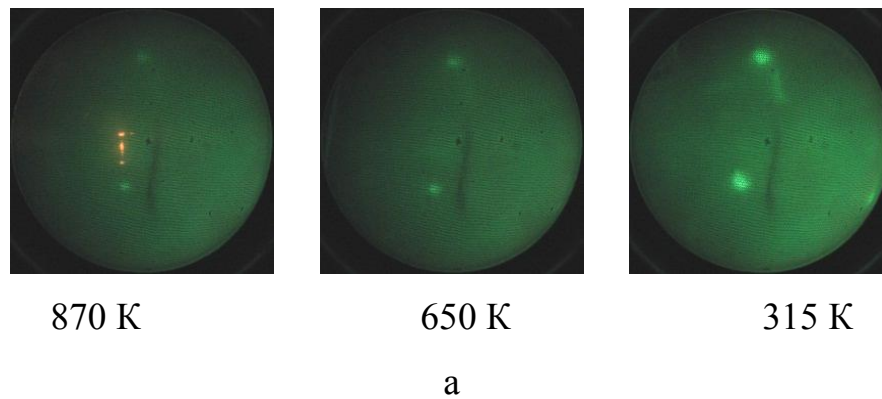


Рис. 2.35. ДМЭ-картины от поверхности сплава, полученные при различных температурах в процессе охлаждения образца (а) и соответствующие зависимости интенсивности от температуры отжига (б).

2.3. Поверхностная сегрегация на грани (111) Cu с 2 ат.% Ge и грани (111) Cu с 10 ат.% Al

2.3.1. Температурная зависимость концентрации добавки на поверхности сплавов Cu-2 ат. % Ge и Cu-10 ат. % Al

Помимо образцов с добавками марганца в работе исследовалась поверхностная сегрегация для монокристаллов (111) Cu - 2 ат. % Ge и (111) Cu – 10 ат.% Al [65, 101, 102]. Для этого для обоих образцов записывались спектры ЭОС во время отжига образца. Полученные зависимости состава от температуры отжига образца приведены на рис. 2.36 для Cu-Ge и 2.37 для Cu-Al.

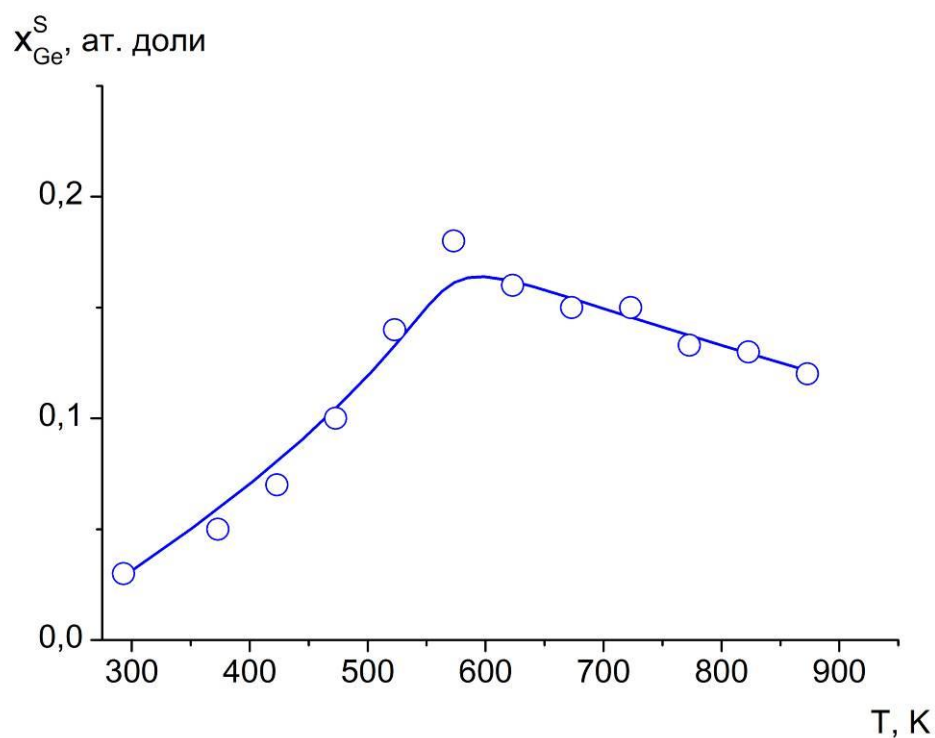


Рис. 2.36. Температурная зависимость концентрации германия на поверхности Cu - 2 ат. % Ge.

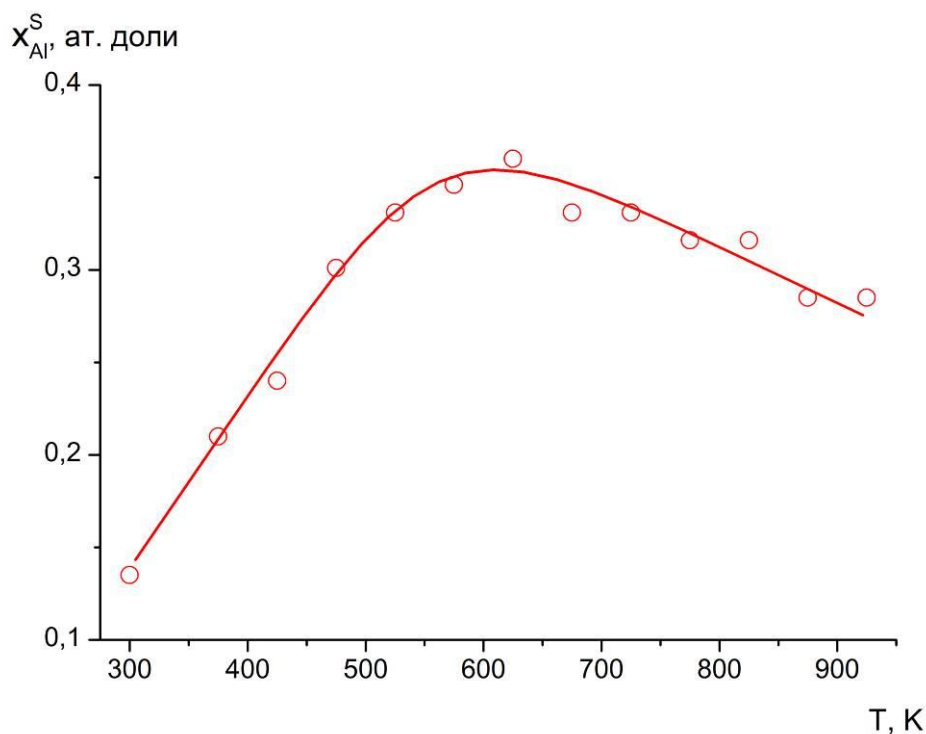


Рис. 2.37. Температурная зависимость концентрации алюминия на поверхности Cu - 10 ат. % Al.

Как видно из данных рисунков, при нагреве поверхность обоих образцов обогащается атомами добавки, причем сегрегация Ge на поверхности достигает максимума $\sim 0,18$ (в ат. долях) вблизи 575 К, в то время как концентрация Al стремится к насыщению ($\sim 0,35$) при $T \sim 625$ К. В области $T > 575$ (для Ge) и $T > 625$ (для Al) К с ростом температуры поверхностная концентрация добавки медленно снижается. То есть поведение зависимостей $x(T)$ для германия и алюминия схожа с поведением для марганца в поликристаллическом и монокристаллическом образцах и на зависимости можно выделить участки неравновесной (низкие температуры) и равновесной сегрегации (высокие температуры).

2.3.2. Температурная зависимость спектров ХПЭЭ и дифракционные картины грани (111) Cu с 2 ат. % Ge

На рис. 2.38 показаны спектры ХПЭЭ при различных температурах отжига, а также спектр, записанный при комнатной температуре после отжига до 875 К и

охлаждения образца. Спектры получены при равновесных условиях. Спектр при $T = 300$ К соответствует исходной поверхности после ионного травления поверхности. Для сплавов с малым содержанием добавки (2 ат. % Ge) запись спектров в режиме двойного дифференцирования по энергии ($-d^2N/dE^2$) позволяет лучше определить положение пиков добавки [103].

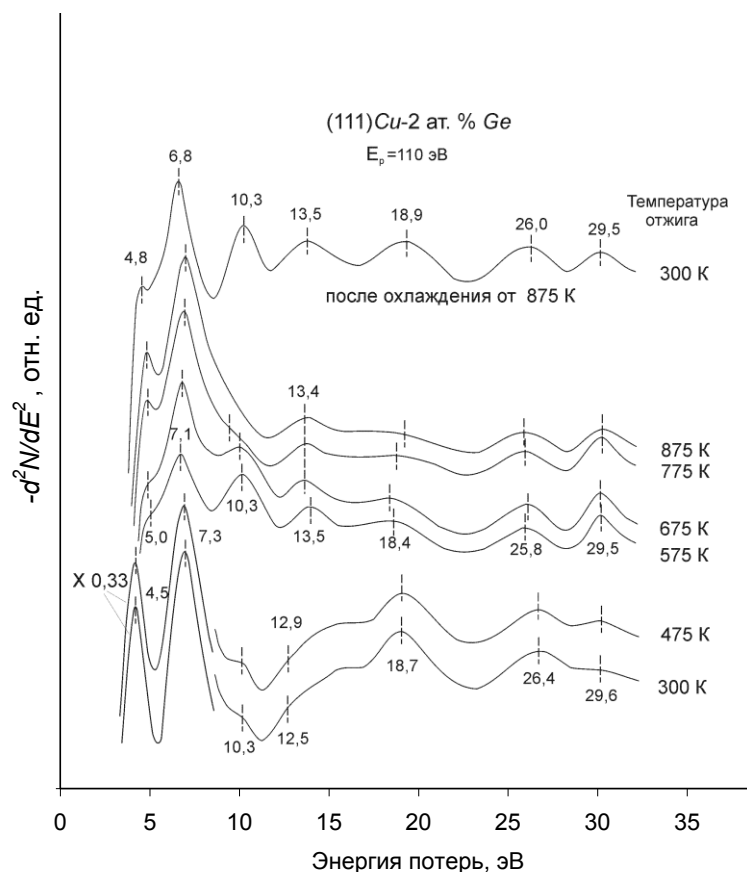


Рис. 2.38. Спектры ХПЭ для грани (111) Cu-2 ат. % Ge, полученные при различных температурах отжига. Пики 4,5 и 7,3 эВ уменьшены относительно остальных в 3,3 раза. $E_p=110$ эВ, $I_p=10$ мкА [103].

По данным оже спектров поверхностное содержание германия сначала растет с повышением температуры отжига, затем проходит через максимум при $T = 575$ К, после чего плавно снижается. Данный процесс отражается на интенсивности и энергиях пиков характеристических потерь. Зависимость амплитуды и энергии потерь пиков ХПЭЭ от температуры отжига приведена на рисунке 2.39 и на рис. 2.40, соответственно. Энергетическая зависимость

приведена в относительных единицах, то есть показано отношение энергии пика при данной температуре к энергии пика при комнатной.

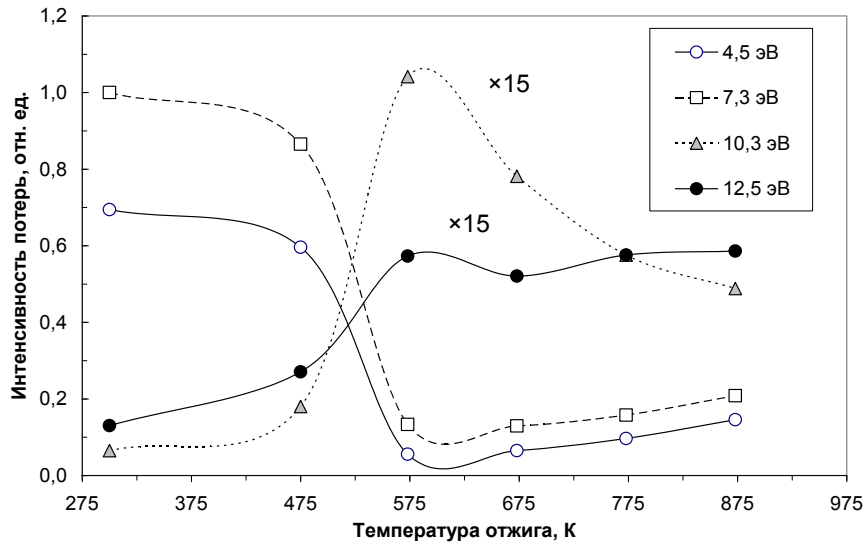


Рис. 2.39. Зависимость нормированной интенсивности потерь энергии от температуры отжига. Сплав (111) Cu-2 ат % Ge, $E_p = 110$ эВ.

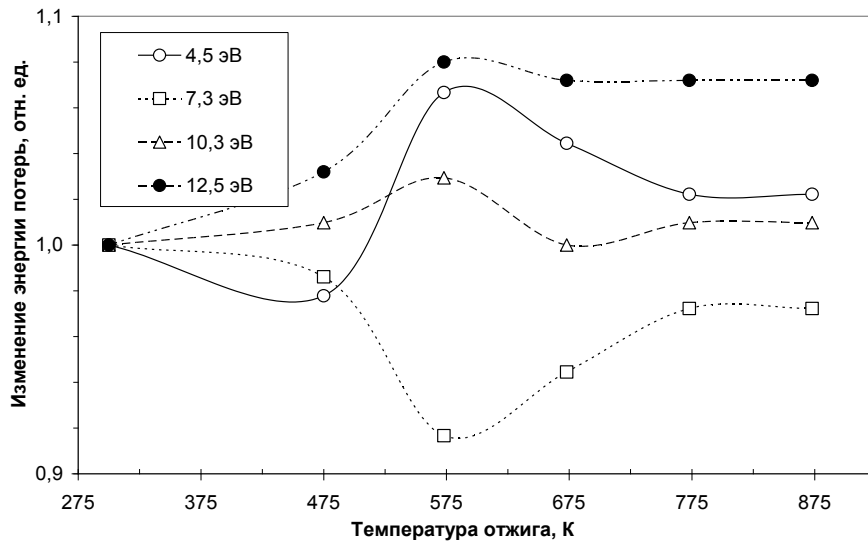


Рис. 2.40. Зависимость нормированной энергии потерь от температуры отжига. Сплав (111) Cu-2 ат % Ge, $E_p = 110$ эВ.

Из рисунков 2.36 и 2.39 видно, что поведение пиков в спектре характеристических потерь хорошо согласуется с составом поверхности. Все потери, связанные с медью, при нагреве уменьшаются по интенсивности и

проходят через минимум, а амплитуда пика 10,2 эВ, связанного с германием, повторяет зависимость концентрации германия от температуры. Изменение энергии «медных» потерь с температурой также хорошо согласуется с составом поверхности.

Потеря 12,5 эВ при нагреве сплава ведет себя несколько иначе, по сравнению с другими потерями. В интервале температур от 300 до 575 К интенсивность пика растет, а энергия смещается до 13,4...13,5 эВ. При этом данная потеря при более высоких температурах практически не изменяется (в отличие от остальных пиков на спектре ХПЭЭ). После охлаждения образца до комнатной температуры содержание германия на поверхности значительно превышает объемное ($x_{\text{Ge}}^{(\sigma)} \approx 13...15$ ат. %), соответственно поверхность сплава не возвращается в исходное состояние. При этом спектр ХПЭЭ принимает вид, подобный спектру при $T = 575$ К. В спектре присутствуют пики, соответствующие сплаву Cu-Ge, обогащенному германием (4,8, 6,8, 18,9 и 26,0 эВ), потери чистого Ge (10,3 и 29,5 эВ), а также плазмонный пик 13,5 эВ.

На поверхности разбавленного твердого раствора (111) Cu-2 ат. % Ge с помощью дифракции медленных электронов обнаружены признаки сверхструктурного упорядочения (дифракционные картины грани (111) сплава Cu-Ge после отжига при различных температурах приведены на рис. 2.40).

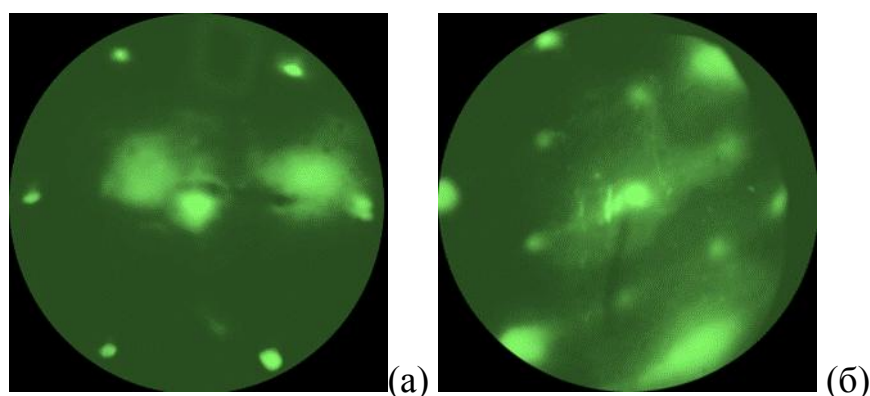


Рис. 2.41. Дифракционные картины грани (111) Cu – 2 ат. % Ge после отжига при различных температурах: а - (1×1), $T=300$ К;
б - $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R 30^\circ\text{-Ge}$, $T=575$ К

Отжиг образца в течении $\tau = 120$ мин. при $T \approx 575$ К приводит к появлению на дифракционных картинах малоинтенсивных добавочных рефлексов сверхструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$, хотя концентрация германия на поверхности не превышает 18 ат. % (для $T=575 \dots 875$ К $X_{Ge}^{(\sigma)} = 13 \dots 18$ ат. %).

2.4. Выводы из второй главы

1. Записаны спектры ЭОС при различных значениях температуры монокристаллического и поликристаллического образцов Cu-Mn. Концентрация марганца при нагреве растет и достигает максимума при температуре 675 К, дальнейший нагрев понижает содержание Mn на поверхности до $\theta_{Mn} \approx 0,2$ для (100) Cu-4 ат. % Mn и $\theta_{Mn} \approx 0,45$ для Cu-22,5 ат.% Mn.
2. Обнаружено, что температурные зависимости спектров ХПЭЭ для (100) Cu – 4 ат. % Mn и Cu – 22,5 ат.% Mn имеют особенности в интервале $T \sim 650 \dots 750$ К, включающем температуру атомного разупорядочения в объеме сплава $T_k \approx 675$ К.
3. Нагрев и сегрегация Mn приводят к изменению формы и положения пиков потерь. С увеличением температуры наблюдается перераспределение энергий пиков, что вызвано изменением состава поверхности и взаимодействием меди и марганца.
4. Обнаружено, что в поликристалле Cu – 22,5 ат.% Mn внешние атомные слои (~3 монослоя) сплава после ионного распыления характеризуется однородным распределением Mn и пониженным, по сравнению с объемом, его содержанием. В поверхностном слое, обогащенном марганцем в результате отжига и термостимулированной сегрегации, концентрация Mn изменяется немонотонно с локальным максимумом во 2 атомном слое. Похожее распределение имеет место и для (100) Cu-4 ат.% Mn, но

изменение интенсивности пиков характеристических потерь менее выражено.

5. Для зеркального дифракционного рефлекса (100) Cu – 4 ат. % Mn определена энергия, при которой выполняется условие Вульфа—Брэгга ($E = 70$ эВ). Для этого пика приведены зависимости интенсивности рефлекса от температуры отжига в процессе нагрева и охлаждения образца (неравновесные и равновесные условия, соответственно).
6. Сплав после ионного травления имеет нереконструированную поверхность со структурой (100)-(1×1). Уровень обогащения Mn, полученный в результате отжига, недостаточен для реконструкции поверхности и формирования сверхструктуры. Несмотря на это, атомная структура поверхности изменяется – дифракционные рефлексы сужаются, а их интенсивность падает.
7. Зависимость концентрации примеси для (111) Cu – 2 ат. % Ge и (111) Cu – 10 ат.% Al коррелирует с зависимостью концентрации для монокристаллического и поликристаллического образцов Cu-Mn. При нагреве поверхность обоих образцов обогащается атомами добавки и достигает максимума при определенной температуре ($\theta_{Ge} \approx 0,18$ при $T=575$ К для Cu-Ge и $\theta_{Al} \approx 0,18$ при $T=575$ К для Cu-Al). Дальнейший нагрев приводит к понижению концентрации примеси на поверхности, и на зависимости можно выделить области неравновесной (низкие температуры) и равновесной сегрегации (высокие температуры).
8. Поведение пиков в спектре характеристических потерь Cu-Ge коррелирует с составом поверхности: потери, связанные с медью, при нагреве уменьшаются по интенсивности и проходят через минимум, а амплитуда пика, связанного с германием, повторяет зависимость концентрации германия от температуры.

9. Отжиг (111) Cu – 2 ат.% Ge в течении $\tau = 120$ мин. при $T \approx 575$ К приводит к появлению на дифракционных картинах слабых добавочных рефлексов от сверхструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$.

Глава 3. Хемосорбция серы и кислорода на поверхности меди и твердых растворов меди с германием и алюминием в моно- и поликристаллических состояниях

3.1. Температурная зависимость концентрации серы на грани (111) и поверхности поликристалла меди

По данным ЭОС на поверхности медного монокристалла сразу после загрузки в рабочую камеру спектрометра присутствуют различные примеси (рис. 3.1 а). На спектрах от неочищенной поверхности обнаруживаются пик углерода (272 эВ) и его соединений, пики серы (152 эВ) и фосфора (115 эВ), присутствуют также менее интенсивные пики кислорода (506 эВ), азота (450 эВ) и собственно материала образца (60 эВ). Основной причиной загрязнения исследуемой поверхности является осаждение примесей из атмосферы, однако в объеме медного образца присутствует сера, которая так же участвует в загрязнении поверхности. Оже-пик, соответствующий сере, появляется и растет при $T > 575$ К. Стоит отметить, что пики тантала на обзорных спектрах, относятся к материалу держателя образца. В результате подготовки поверхности образца на спектрах остается только пик меди, а также при нагреве появляется пик серы. В качестве примера на рис. 3.1 приведены спектры ЭОС исходной грани (111) Cu и поверхности после ионно-аргонной очистки [104].

По данным ЭОС при нагреве сера сегрегирует на поверхность меди начиная с температуры ≈ 525 К, достигая равновесного покрытия $\theta_s \sim 0,3 \dots 0,35$ МС при температурах выше 825 К. По мере роста концентрации серы рост концентрации серы с ростом температуры ($d\theta_s/dT$) сегрегации снижается (рис. 3.2). Отметим, что равновесное покрытие серы $\theta_s \sim 0,33$ МС соответствует усредненному составу двумерной фазы сульфида Cu_2S [105, 106].

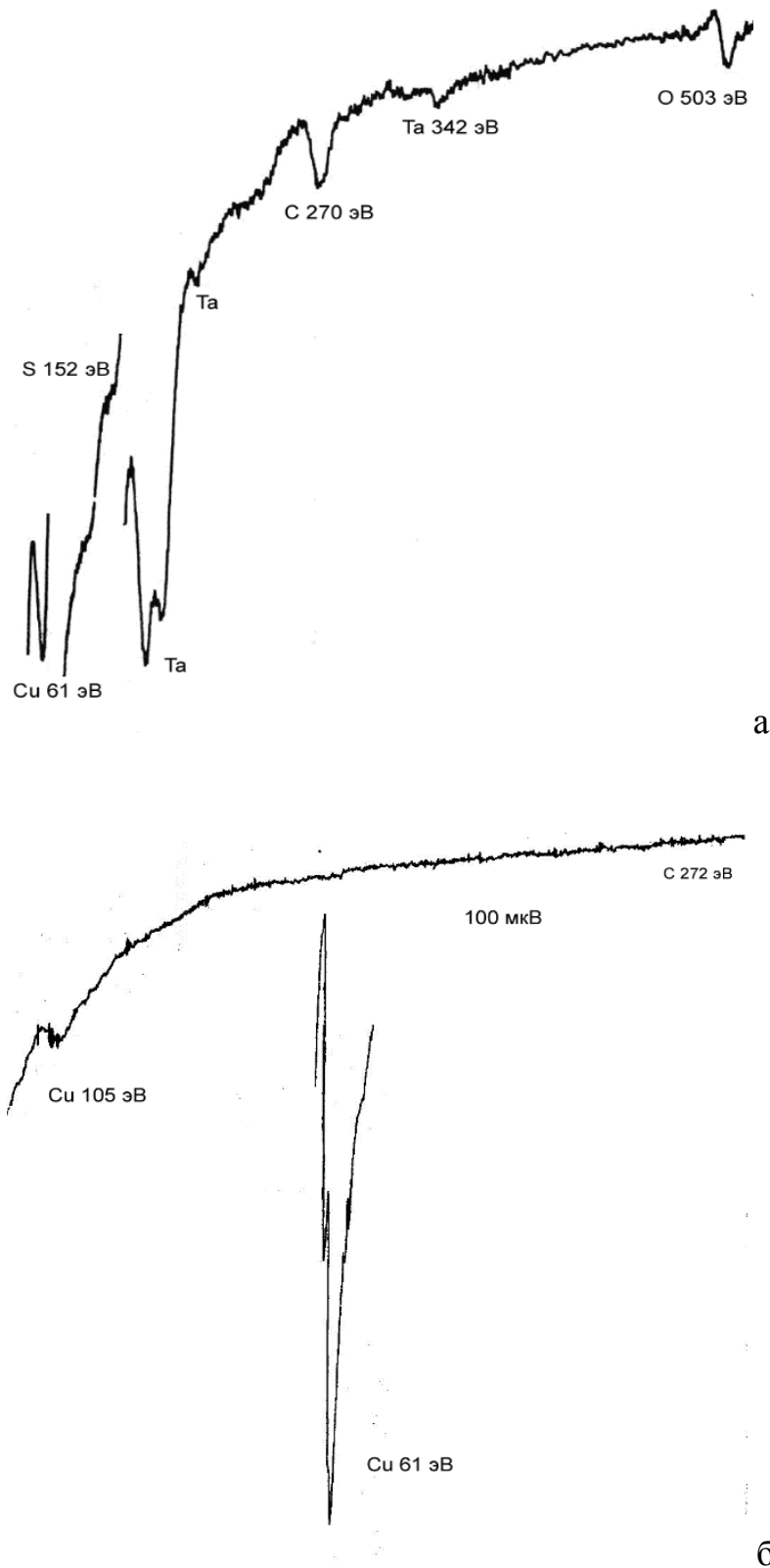


Рис. 3.1. Обзорные оже-спектры, полученные на монокристалле (111) Cu: а - до очистки поверхности, б - после нескольких циклов нагрева и ионно-аргонного распыления поверхности [104].

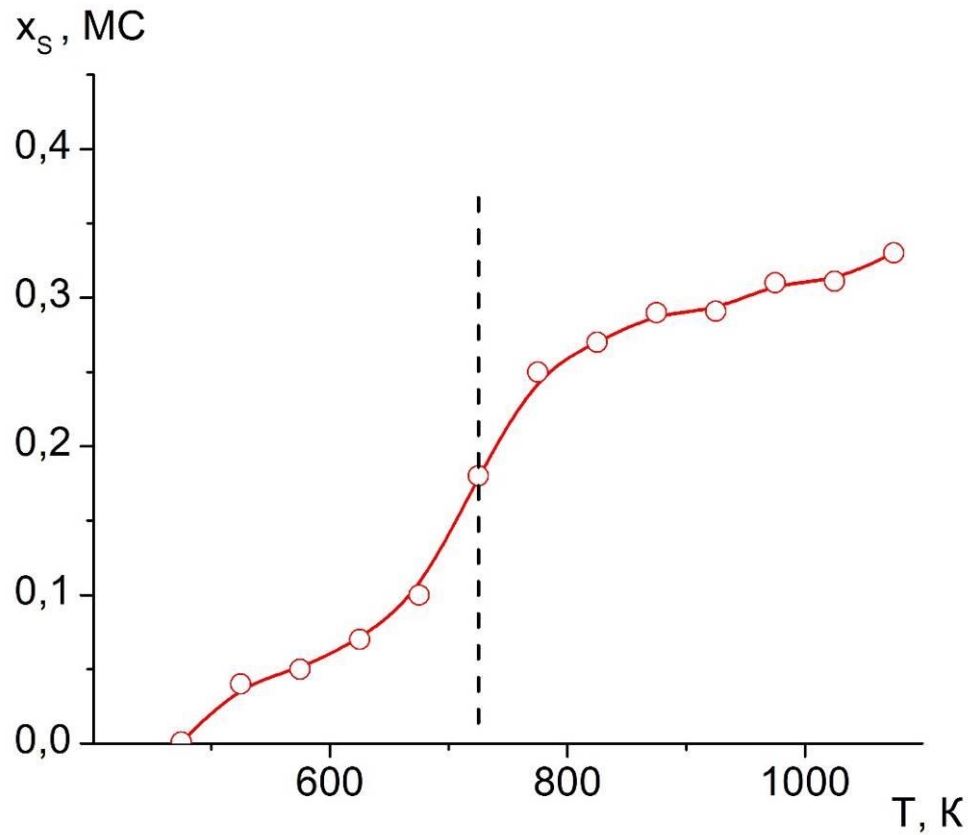


Рис. 3.2. Температурная зависимость концентрации серы на поверхности (111) Cu, по данным ЭОС. Пунктиром отмечена температура появления доменов упорядоченной поверхностной фазы Cu_2S .

Зависимость спектров ЭОС от температуры отжига записывалась и для поверхности поликристаллического медного образца [107]. На рис. 3.3 приведены некоторые из упомянутых спектров: сразу после загрузки в камеру оже-спектрометра, после ионно-аргонной очистки, во время отжига при $T = 575 \text{ K}$ и при $T = 875 \text{ K}$.

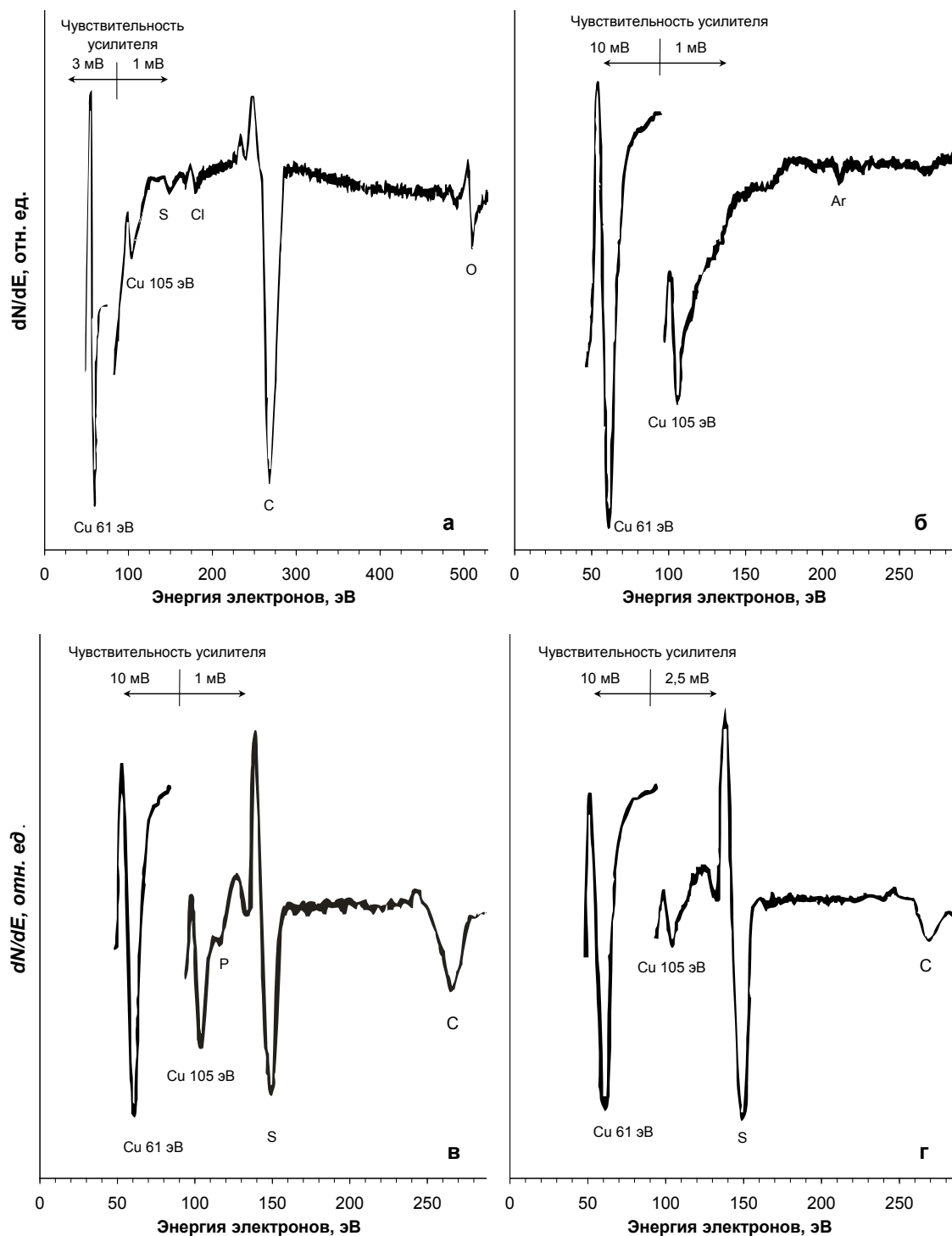


Рис. 3.3. Оже-спектры поверхности поликристаллической меди, записанные при различных условиях: а – сразу после загрузки в камеру оже-спектрометра; б – после ионно-аргонной очистки; в – отжиг при $T=575$ К; г - отжиг при $T=875$ К.

Энергия первичного пучка $E_p=1800$ эВ, $I_p=20$ мкА, напряжение модуляции $U_m=3$ В.

Ступенчатый отжиг очищенной поверхности приводит к поверхностной сегрегации серы. Оже-линии S начинают регистрироваться при $T \sim 425..475$ К, (рис. 3.3, в и г). По данным ЭОС содержание серы в приповерхностном слое меди при 575 К составляет ~ 12 ат. %, при 875 К уже ~ 26 ат. %. при максимальных температурах отжига концентрация серы близка к стехиометрической для сульфида меди. Результаты измерения поверхностной концентрации серы как функции температуры представлены на рис. 3.4.

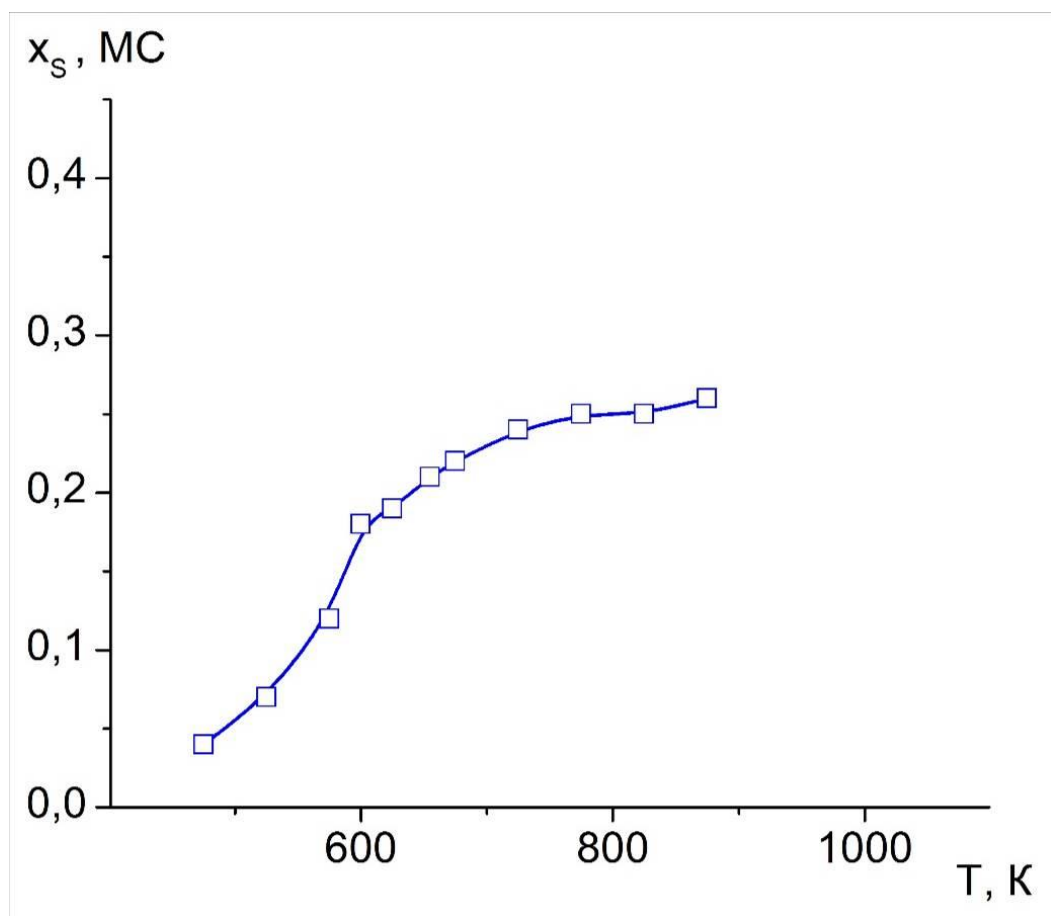


Рис. 3.4. Температурная зависимость концентрации серы на поверхности поликристаллической меди по данным ЭОС.

Как видно из рисунка 3.4. общий ход кривой для поликристалла схож с кривой для монокристалла меди (рис. 3.2). При этом, на поликристалле концентрация серы достигает насыщения при более низкой температуре $T \approx 700$ К, а для монокристалла эта температура равна 825 К (рис. 3.2). При

$T = 875 \text{ K}$ концентрация серы на монокристалле $x_s=0,33 \text{ МС}$, в то время как на поликристалле $x_s=0,25 \text{ МС}$. Это связано с тем, что в монокристалле сера имеет возможность сегрегировать только на поверхность образца, в то время как в поликристалле сульфид образуется и на межзеренных границах.

3.2. Изучение процесса формирования сульфидов на поверхности меди и медных сплавов в монокристаллическом состоянии методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ

3.2.1. ДМЭ картины и спектры ХПЭЭ грани (111) Cu с примесью серы при различных температурах

Сопоставление данных, полученных методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ позволит определить концентрационные и температурные интервалы стабильности формирующихся суперструктур Cu - S.

Картина ДМЭ, соответствующая атомарно-чистой поверхности монокристалла (111) Cu со структурой (1×1), полученная нами, показана на рис. 3.5. На ней наблюдаются достаточно яркие рефлекссы с расположением, соответствующем атомной структуре грани (111) монокристалла меди.

Для определения стехиометрии были изучены дифракционные картины после отжига, где виден сверхструктурный шестиугольник с расщепленными рефлекссами (рис. 3.6), что свидетельствует о структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, которая соответствует сульфиду Cu_2S с уплотненной структурой (например, $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$). Равновесное покрытие серы для данной структуры при этом составляет $\theta_s \sim 0,33 \text{ МС}$, что близко к концентрации серы на грани (111) меди при высоких температурах по данным электронной оже спектроскопии (рис. 3.2).

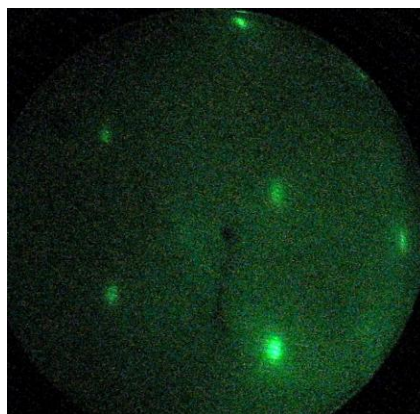


Рис. 3.5. Дифракционная картина атомарно-чистой грани $Cu(111)-(1\times 1)$ при $T=300$ К.

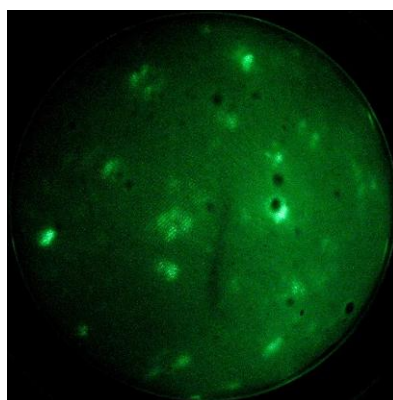


Рис. 3.6. Дифракционные картины от поверхности образца $S/(111)Cu$ после нагрева до 875 К и охлаждения до комнатной температуры.

Цифровая обработка дифракционных картин позволяет измерять интенсивность отдельных рефлексов и делать выводы о структурном совершенстве поверхности (по отношению интенсивности пика к его ширине). В качестве примера на рис. 3.7, а - показана трехмерная модель структуры $Cu(111)-(1\times 1)$, а на рис. 3.7, б - дается профиль зеркального рефлекса при комнатной температуре.

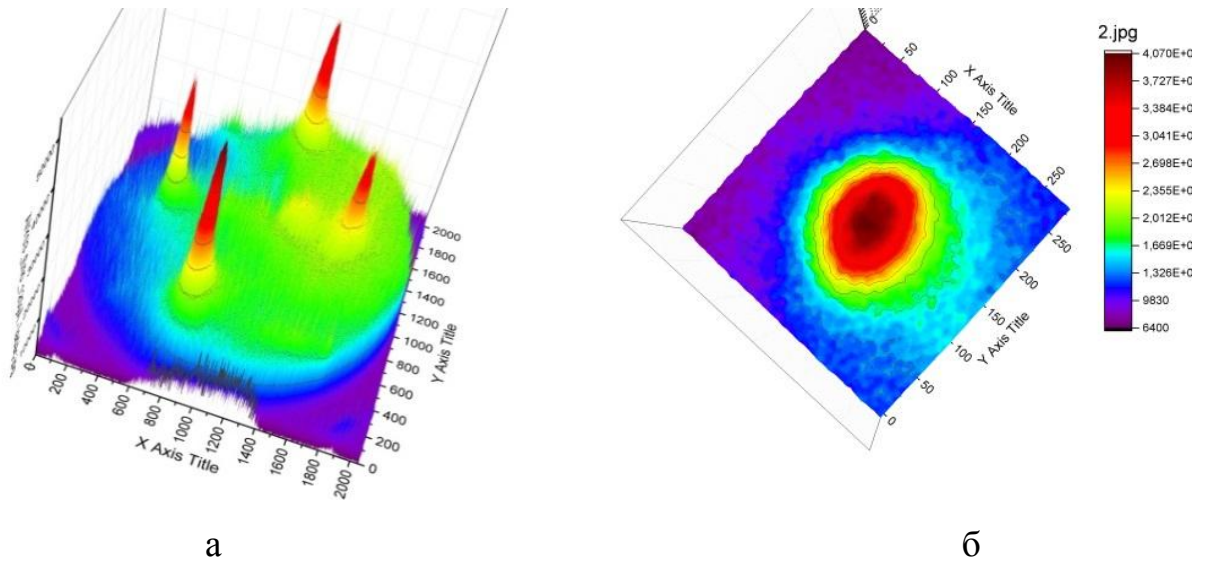


Рис. 3.7. Дифракционные картины от поверхности (111)Si после цифровой обработки: а - 3D-модель структуры (111)-(1×1), б - профиль зеркального рефлекса для структуры (111) – (1×1) при T=300 К.

Спектры характеристических потерь энергии электронов регистрировали как функцию температуры отжига образца при ступенчатом нагреве ($T = 295 \dots 875$ К) в условиях близких к равновесию. Спектры характеристических потерь при различных температурах, а также соответствующие покрытия серы θ_s (в долях монослоя), рассчитанные из данных ЭОС, приведены на рис. 3.8.

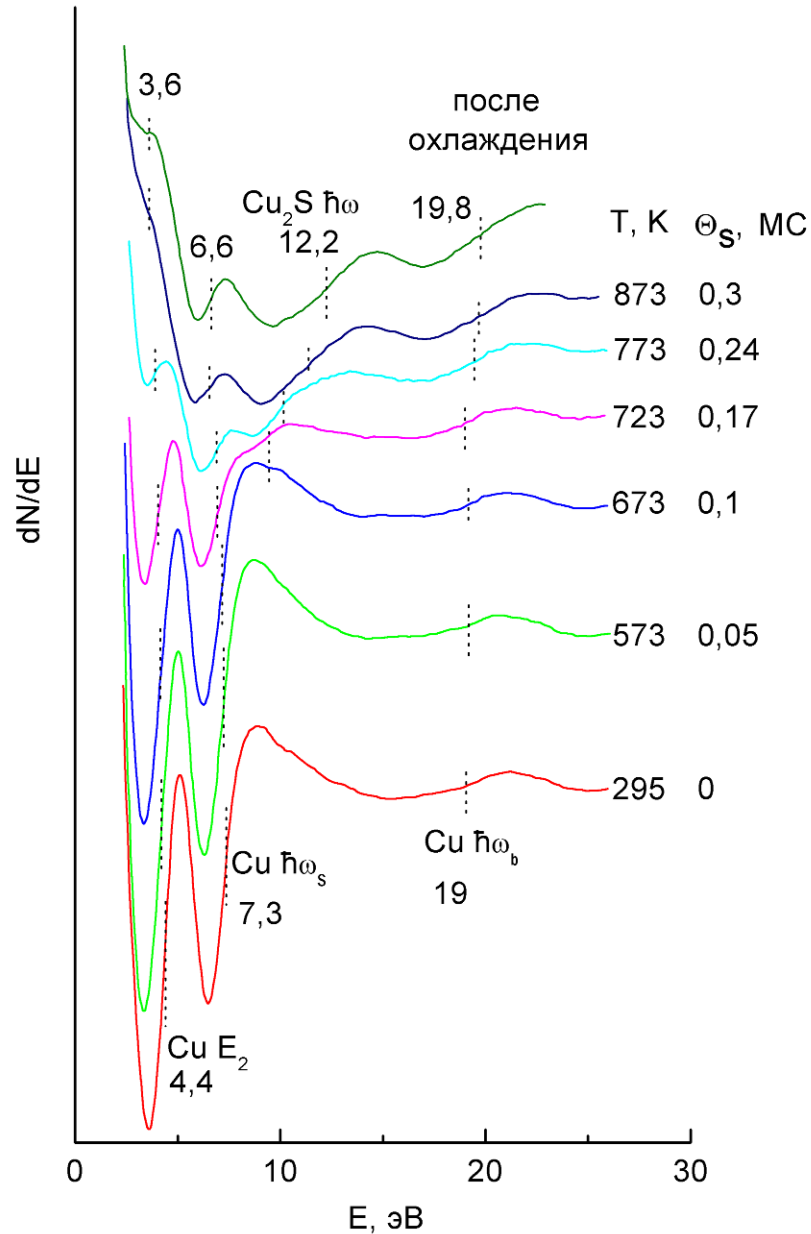


Рис. 3.8. Спектры ХПЭЭ от поверхности (111) Cu в зависимости от температуры отжига (θ_s – покрытие серы в долях монослоя) при $E_p = 100$ эВ.

На спектре чистой меди (рис. 3.8 при $T = 295$ К) видны характерные пики: 4,4 эВ, 7,3 эВ, 19 эВ, а также виден перегиб при энергии 9,6 эВ. Полученный спектр согласуется с данными работы [95], где снимались спектры ХПЭЭ для меди при $T = 300$ К и $E_p = 125$ эВ. В ней пик с энергией 4,3 эВ связан с переходом из зоны поверхностных состояний в состояние вблизи уровня Ферми. Пики 7,3 и 19,0 эВ – это пики поверхностного и объемного плазмона, соответственно. Данных СХПЭЭ для сульфида меди в литературе не найдено, но в работе [108]

были данные для сульфидов Gd. В ней пик 12,1 эВ интерпретируют как переход с s уровня серы в незанятые состояния выше уровня ферми ($S\ 3p \rightarrow E_F$), а пик 19,2 эВ (на спектре сульфида меди после охлаждения 19,9 эВ) как переход с s уровня в зону проводимости ($3s \rightarrow cb$). Поэтому можно полагать, что пик 11 эВ относится к сульфиду, а 19 эВ является суперпозицией пиков меди и сульфида, что подтверждается нелинейным поведением зависимости интенсивности этого пика от температуры и времени. Кроме того, был зафиксирован пик 5,5 эВ – переход с валентного уровня p на незанятые состояния выше уровня ферми ($S\ 3p(vb) \rightarrow E_F$). В работе [109] рассматривались спектры ХПЭЭ для Fe_2S . Были получены следующие пики, связанные с серой: 3 эВ, 5 эВ и сульфидом 11,3 эВ. Как видно, эти значения близки к значениям для сульфидов меди и гадолиния.

Как видно из рисунка 3.8, спектры заметно изменяются с ростом температуры: падает интенсивность плазмонных пиков меди, при 675 К проявляются пики серы, интенсивность которых растет с температурой. После охлаждения пики становятся более интенсивными, что можно объяснить рассеянием плазмонов на фононах при высоких температурах.

Зависимости интенсивности пиков от температуры изображены на рис. 3.9. На спектрах видно изменение состава поверхности: пик Cu поверхностной природы ($Cu\ \hbar\omega_s$, $\Delta E=7,3$ эВ) и межзонная потеря ($Cu\ E_2$, $\Delta E=4,3$ эВ) в диапазоне $T = 675 - 725$ К начинают резко уменьшаться, то есть уменьшается количество атомов меди на поверхности. Но при более высоких температурах эти пики смещаются по энергии и растут, что свидетельствует об их сульфидной природе, то есть пик 6,6 эВ можно интерпретировать как суперпозицию серного пика 5,5 и медного 7,5 эВ. Интерпретация пика 3,6 эВ затруднительна, так как близость к упругому пику не дает его точно измерить. Кроме того, при 675 К появляется пик сульфида серы ($Cu_2S\ \hbar\omega$, $\Delta E = 11$ эВ), который при нагреве сильно увеличивается. Это свидетельствует о появлении новой фазы на поверхности – сульфида меди. Пик 19 эВ до 675 К практически не меняется (растет до 525 К и падает до 575 К), а после – заметно увеличивается. Основную роль в дальнейшем играет

одноэлектронный переход $3s \rightarrow cb$, который «поглостил» медный плазмон. Выше температуры 825 К пики 11 и 19 эВ перестают заметно изменяться.

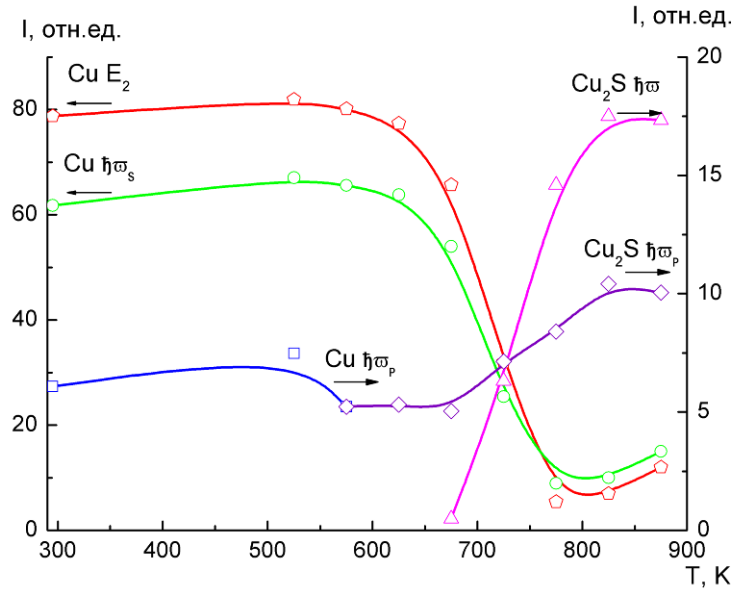


Рис. 3.9. Зависимости интенсивности пиков ХПЭЭ от температуры.

Для рассмотрения смещений пиков построены зависимости энергии потерь от температуры, которые показаны на рисунке 3.10. При нагреве энергия поверхностного плазмона $\hbar\omega_s^{Cu}$ ($\Delta E = 7,3$ эВ) немного снижается. Так же себя ведет межзонная потеря меди $\Delta E = 4,3$ эВ. Более заметное падение энергии при 825 К может свидетельствовать о том, что сульфидная составляющая пика выходит на первый план. Объемный плазмон на участке $T=300\dots575$ К тоже падает, но затем снова растет. Как видно из зависимостей, перегиб по энергии совпадает с перегибом по интенсивности, что подтверждает гипотезу о наложении плазмонов меди и сульфида. Пик ($Cu_2S \hbar\omega = 11$ эВ), связанный с серой, появляется при $T = 675$ К, затем смещается по энергии от 9,5 эВ до 11,7 эВ. После охлаждения спектры сохранили форму, близкую к $T=873$ К, но стали более четкими. В спектре выделяются плазмонный пик Cu_2S 12,2 эВ и объемный плазмон меди 19,9 эВ. Видны так же пики $Cu \hbar\omega_s = 6,5$ эВ и $Cu E_2 = 3,6$ эВ.

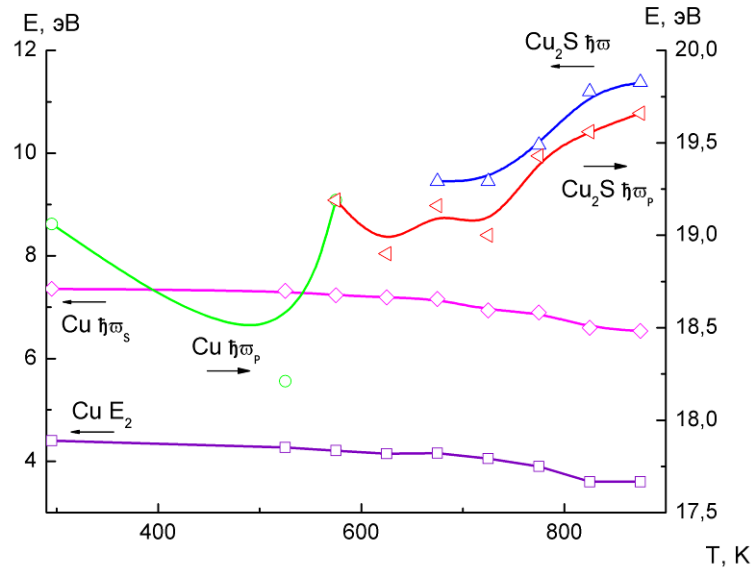


Рис. 3.10. Зависимости энергии пиков ХПЭЭ от температуры.

3.2.2. Спектры ХПЭЭ грани (111) Cu при наличии серы в зависимости от времени отжига

Для изучения кинетики формирования поверхностной фазы были записаны спектры для различных значений времени отжига при $T = 825 \text{ K}$, которые показаны на рис. 3.11.

На этом рисунке можно проследить образование новой фазы на поверхности монокристалла меди. На исходном спектре ($t = 0 \text{ мин.}$) видны пики 4,2 эВ, 7,3 эВ и 19 эВ. Эти пики сильно изменяются в процессе отжига с течением времени. Заметно сильное изменение формы спектра после 17 мин. отжига. После охлаждения спектр имеет форму, схожую со спектром при 130 мин. отжига, но с более выраженными пиками.

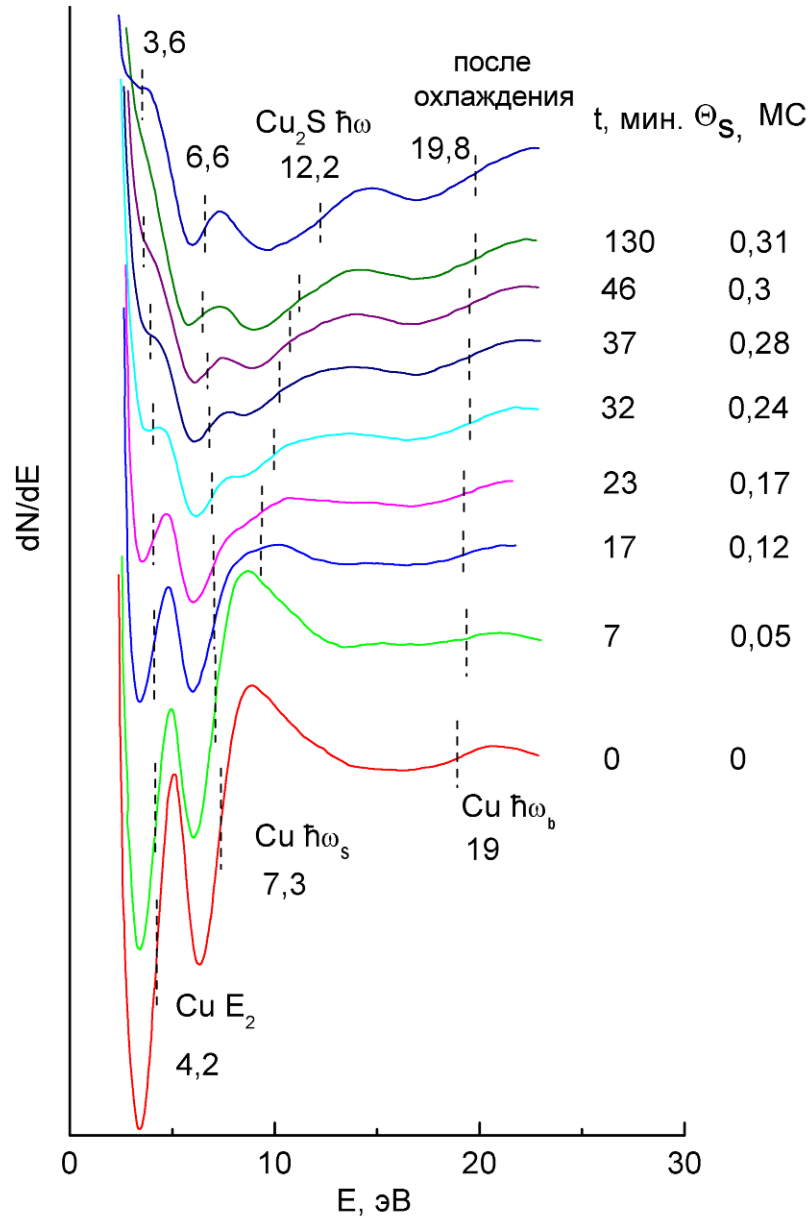


Рис. 3.11. Спектры ХПЭЭ от поверхности Cu(111) в зависимости от времени отжига при $T = 825$ К (θ_s – покрытие серы в долях монослоя).

На рисунке 3.12 показаны зависимости интенсивностей пиков ХПЭЭ от времени отжига, где заметно, что пики межзонной потери (4,3 эВ) и поверхностного плазмона (7,3 эВ) падают со временем (это является следствием падения концентрации меди и роста доли серы на поверхности), и практически не меняются после 32 и 37 минут отжига, соответственно. Пик 9,3 эВ, связанный с серой, появляется при 17 минутах отжига, и затем растет с выходом в насыщение при $t > 46$ мин. У пика 18,3 эВ заметен перегиб, до 7 минут его интенсивность

падает, затем растет. Он тоже выходит в насыщение при $t > 46$ мин. Из этих данных можно сделать вывод, что сегрегация начинается почти сразу же, а формирование новой фазы после 17 минут отжига. К 45 минутам новая фаза уже сформировалась. Кроме того, были рассмотрены зависимости энергии потерь от времени отжига, показанные на рисунке 3.13.

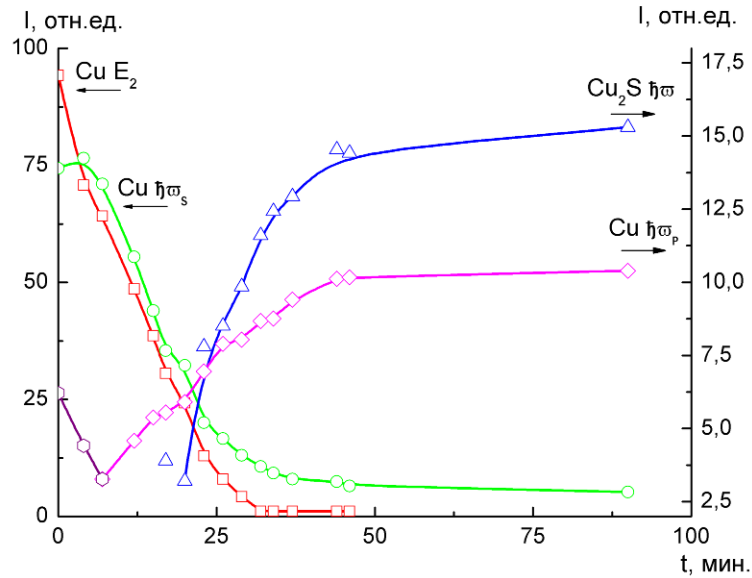


Рис. 3.12. Зависимости интенсивности пиков ХПЭЭ от времени отжига.

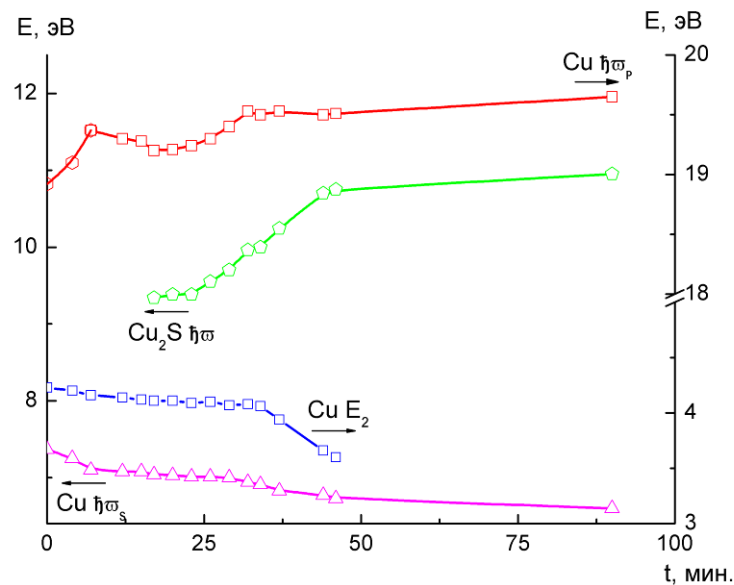


Рис. 3.13. Зависимости энергии пиков ХПЭЭ от времени отжига.

Из данного рисунка видно, что энергии потерь $\text{Cu } \hbar\omega_s$ и $\text{Cu } E_2$ уменьшается (с 4,3 эВ до 3,6 эВ и с 7,3 до 6,6 эВ соответственно). Пик серы с энергией 9,3 эВ появляется после 17 минут отжига, а к 46 минутам увеличивается до энергии 11,5 эВ, затем перестает меняться. Пик 19 эВ тоже сдвигается в сторону больших энергий только до 46 минут отжига (от 18 до 19,6 эВ). Колебания во время роста энергии могут быть вызваны неточностью измерений.

3.2.3. Спектры ХПЭЭ грани (111) Cu при наличии серы в зависимости от энергии первичного пучка

Для определения толщины поверхностного сульфида меди (образец после отжига и охлаждения до комнатной температуры) были записаны спектры ХПЭЭ при разных значениях энергии первичного пучка (50 – 270 эВ), которые показаны на рис. 3.14. Зависимость амплитуды пиков ХПЭЭ от энергии первичного пучка показана на рис. 3.15.

Из рисунка 3.15 видно, что пик 7,3 эВ уменьшается с ростом E_p (что указывает на его поверхностный характер), причем при энергии первичного пучка $E_p = 100$ эВ наблюдается перегиб, после которого зависимость становится более полой. Пик 19 эВ наоборот, растет, но тоже имеет перегиб при $E_p = 100$ эВ. Зависимость от E_p для пика серы 11 эВ растет до энергии первичного пучка $E_p = 150$ эВ, после чего почти не меняет интенсивности.

Значения E_p были переведены в значения эффективной глубины зондирования. Длина свободного пробега электронов $\lambda_{\text{эф}} = \lambda(E_p - \Delta E)$, определяемая из выражения $\lambda = \frac{1191}{E_p^2} + 0,429 \cdot \sqrt{E_p}$ [78], составляет $\sim 0,3 \dots 0,7$ нм, а эффективная глубина зондирования, при учете геометрии спектрометра и двукратного затухания пучка электронов, меняется от 0,18 до 0,37 нм.

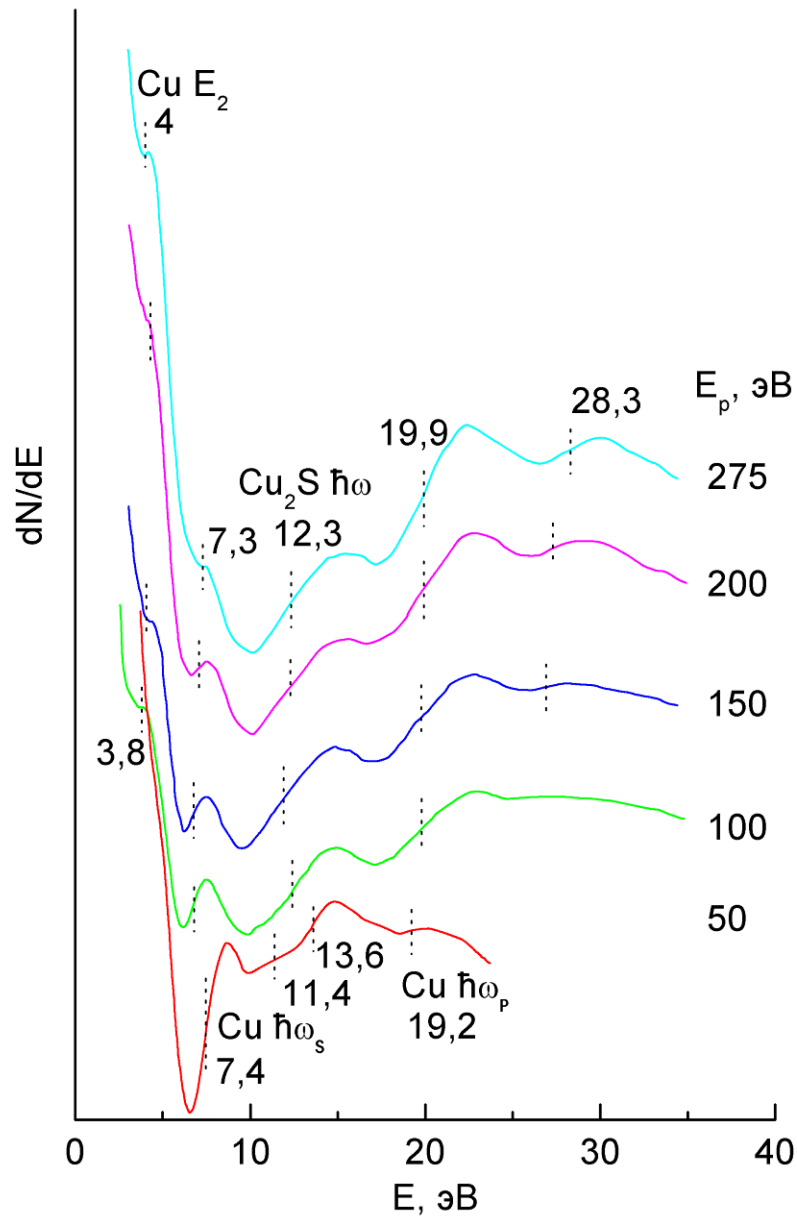


Рис. 3.14. Спектры ХПЭЭ при различных энергиях первичного пучка ($E_p = 50 - 275$ эВ)

Пунктирной линией на рисунке 3.15 отмечено положение 2-го монослоя поверхностной фазы, полученное в приближении чистой меди для межплоскостного расстояния грани (111) $d = 0,208$ нм. Кроме того, на рисунке 3.14. заметны пики меди, относящиеся к объему, например, растет пик 19 эВ, являющийся суперпозицией медного и сульфидного пиков, что свидетельствует о малой толщине поверхностной фазы.

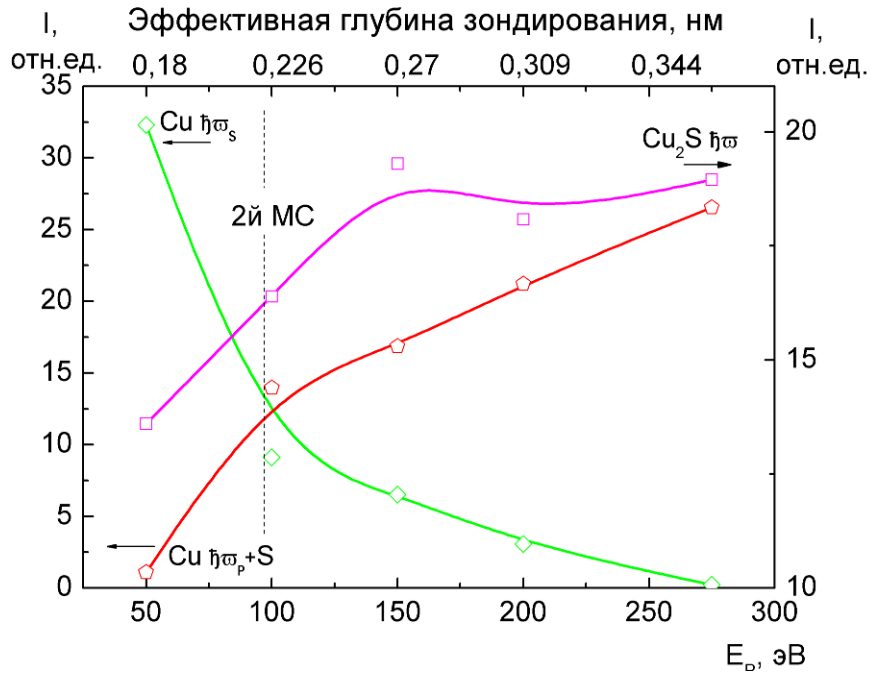


Рис. 3.15 Зависимость амплитуды пиков от E_p .

Характер изменения интенсивности пиков на рис. 3.15 указывает на то, что электронные возбуждения с энергией 6,6...7,4 эВ имеют поверхностную природу, а потери при энергии 19,2...19,9 эВ относятся к объему. Однако интенсивность пика $\hbar\omega^{\text{Cu}_2\text{S}}$ имеет перегиб при глубине зондирования $\sim 0,27$ нм, что, вероятно, связано с локализацией двумерной фазы во внешних 2..3 МС.

Кроме того, пик 7,4 эВ с ростом E_p сдвигается по энергии сначала в сторону меньших (до 6,6 эВ), а затем в сторону больших (до 7,3 эВ) значений, что свидетельствует об увеличении концентрации серы во втором (по сравнению с первым) монослое поверхностной фазы (зависимость энергий характеристических потерь от энергии первичного пучка дана на рис. 3.16). Подобным образом ведет себя потеря 12,8 эВ.

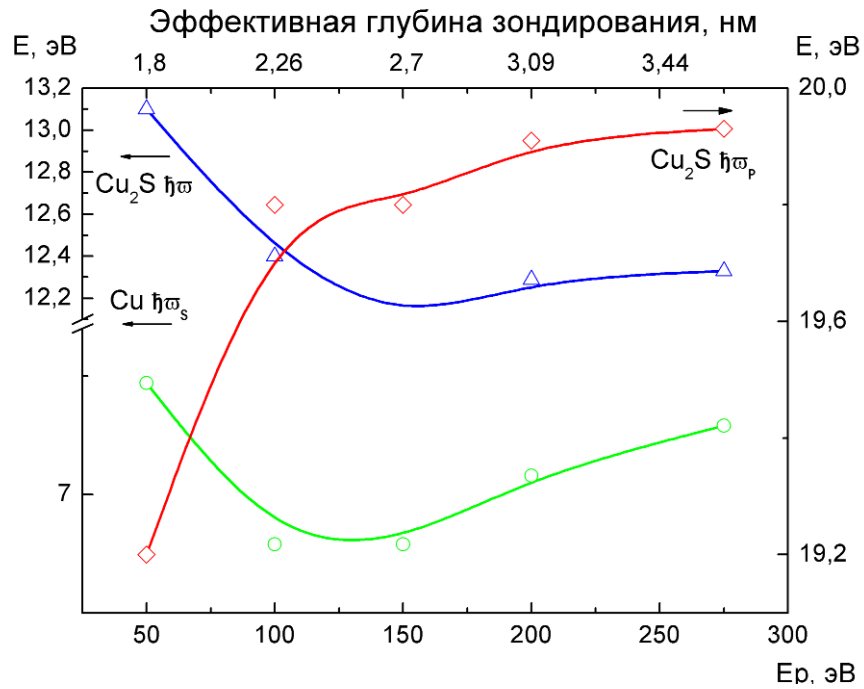


Рис. 3.16. Зависимость энергии пиков от E_p .

3.3. Фазовый состав и морфология поверхности медных сплавов после экспозиции в кислородной среде

3.3.1. Рентгенофазовый состав поверхности медных сплавов

Нами, наряду с исследованиями в вакууме, проводился ряд исследований в кислородной среде, в частности, монокристаллические сплавы (111) Cu – 10 ат. % Al, (111) Cu – 6 ат. % Ge и (100) Cu-4 ат. % Mn изучались методами РФА, СЭМ и РСМА [110, 111]. Термическую обработку сплавов проводили в воздушной среде в условиях естественной влажности (~60 %). Максимальная температура отжига составила $T = 640$ К при длительности 5 минут, при этом скорость нагрева и охлаждения не превышала ≈ 3 К/с. В качестве примера на рис. 3.17 а, б, в показаны дифрактограммы, полученные от поверхности образца (111) Cu – 10 ат. % Al до и после отжига в воздушной среде. Расшифровка дифрактограмм для всех исследованных сплавов приведена в таблицах 3.1 – 3.3.

Согласно рентгенофазовому анализу все исследованные образцы до отжига представляют собой твердые растворы на основе меди с кубической структурой

(α -фаза). В сплаве Cu-Ge, кроме основной фазы, обнаружены в небольшом количестве преципитаты чистого германия.

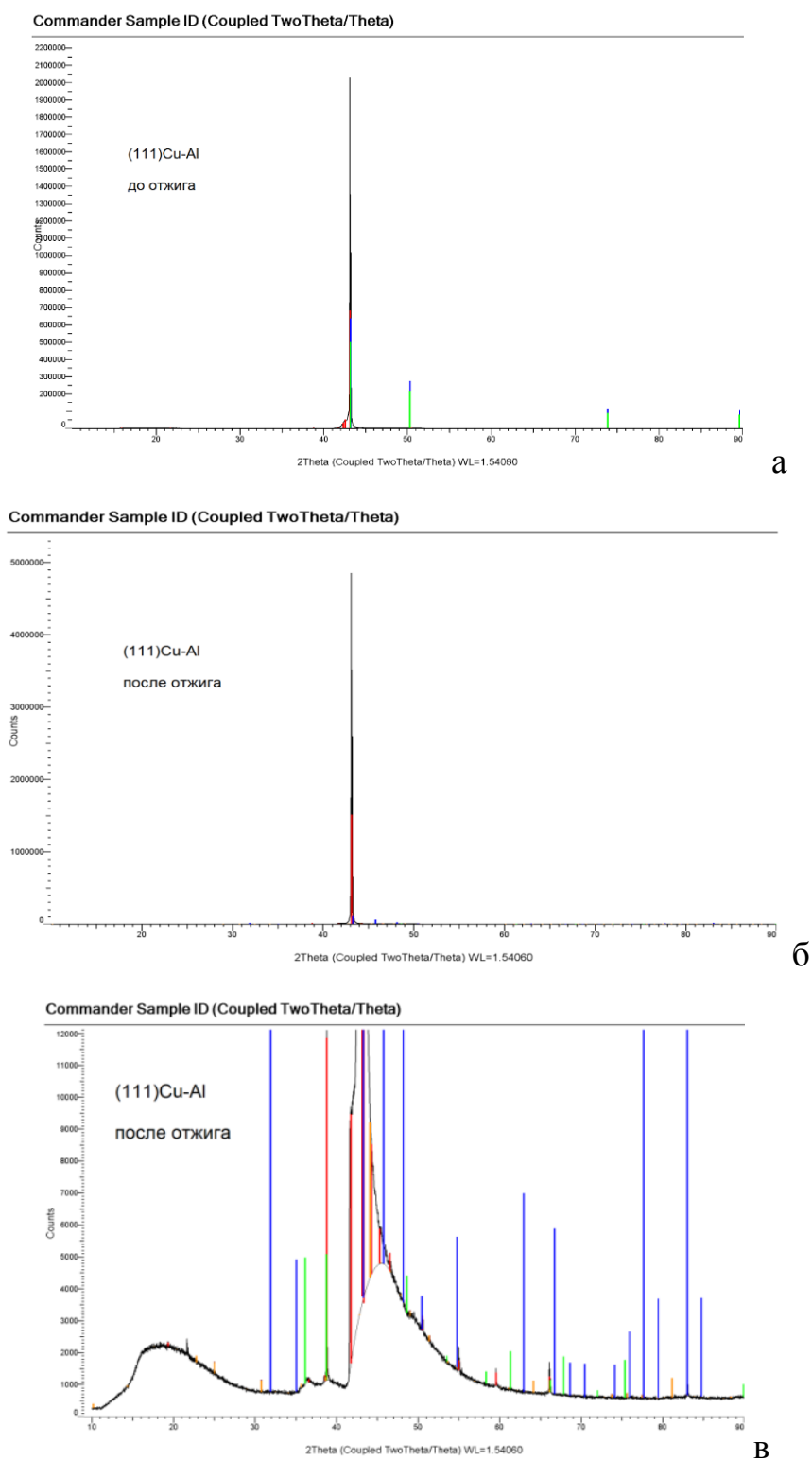


Рис. 3.17. Дифрактограммы сплава (111) Cu-Al до (а) и после отжига (б), (в)- развертка дифрактограммы после отжига (б).

Таблица 3.1.

Фазовый состав приповерхностной области сплава (111) Cu-10 ат. % Al до и после отжига при T=640 K в воздушной среде

№	Фазовый состав приповерхностной области сплава до отжига		Фазовый состав приповерхностной области сплава после отжига	
	1	Cu- 10 ат. % Al твердый p-p	ГЦК	Cu-10 ат. % Al твердый p-p
2	–	–	CuO	моноклинная
3	–	–	Cu ₉ Al ₄	кубическая

Таблица 3.2.

Фазовый состав приповерхностной области сплава (111) Cu-6 ат. % Ge до и после отжига (T=640 K) в воздушной среде

№	Фазовый состав приповерхностной области до отжига		Фазовый состав приповерхностной области после отжига	
	1	Cu- 6 ат.% Ge, твердый p-p	ГЦК	Cu- 6 ат.% Ge твердый p-p
2	Ge	Орторомбическая	GeO ₂	тетрагональная
3	–	–	Cu ₃ Ge	орторомбическая

После отжига в приповерхностной области сплавов наряду с твердым раствором регистрируются фазы, отсутствующие в объеме образца. Так, в сплаве (111) Cu-10 ат. % Al появляются оксид меди CuO с моноклинной структурой и фаза, богатая алюминием - Cu₉Al₄ с кубической структурой. В сплаве (111) Cu-6 ат. % Ge регистрируются фазы GeO₂ и интерметаллид Cu₃Ge с орторомбической структурой, содержащий ~25 ат. % Ge. Сплав (100) Cu-4 ат. % Mn, по сравнению с предыдущими образцами, характеризуется наибольшим количеством оксидных

фаз - Cu_2O , CuO и CuMn_2O_4 . Отметим, что на дифрактограммах не видна пленка Al_2O_3 , что, возможно, объясняется ее малой толщиной.

Таблица 3.3.

Фазовый состав приповерхностной области сплава (100) Cu-4 ат. % Mn до и после отжига ($T=640\text{ K}$) в воздушной среде

№	Фазовый состав приповерхностной области до отжига		Фазовый состав приповерхностной области после отжига	
1	Cu- 4 ат. % Mn твердый р-р	ГЦК	Cu- 4 ат. % Mn твердый р-р	ГЦК
2	–	–	Cu_2O	кубическая
3	–	–	CuO	моноклинная
4	–	–	CuMn_2O_4	кубическая

3.3.2. Морфология поверхности медных сплавов по данным СЭМ

Поверхность образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 TESCAN при энергии первичных электронов $\sim 20\text{ кэВ}$, что соответствует эффективной глубине зондирования $\sim 1\text{ мкм}$. В качестве примера на рис. 3.18 а и б показаны микрофотографии поверхности сплава (111) Cu-Al до и после отжига.

На микрофотографиях видно, что в результате отжига выделяются участки с различной степенью окисления и поверхность монокристаллов становится значительно более неоднородной по сравнению с исходной. Наиболее сильно изменяется поверхность сплава Cu-Mn, где имеет место появление на поверхности оксидной пленки.

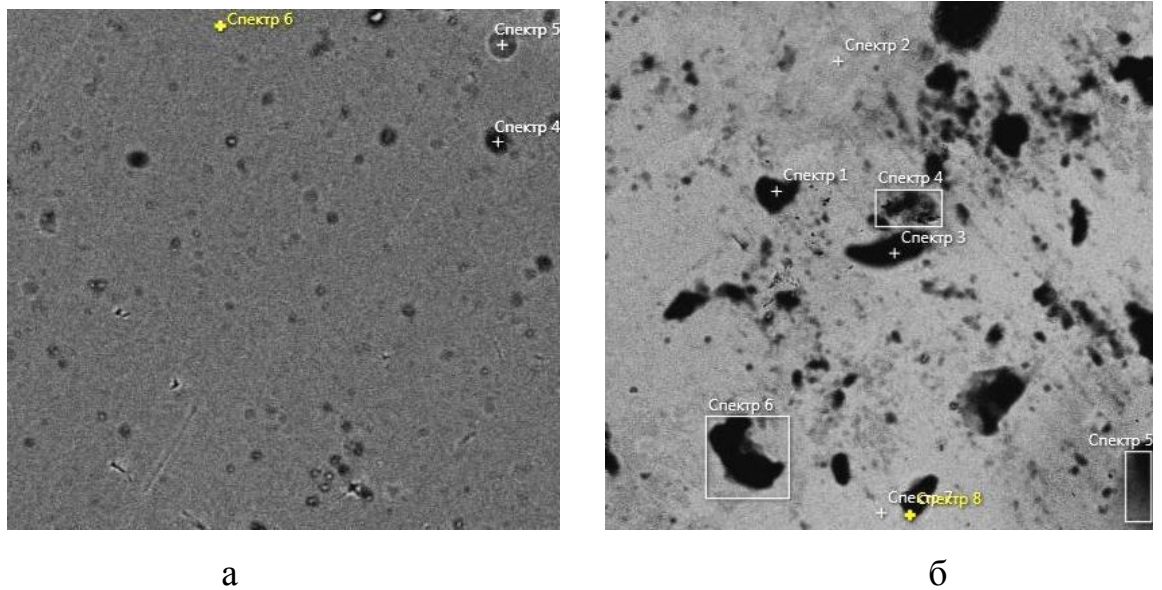


Рис. 3.18. Микрофотографии поверхности сплава (111) Cu-Al:

а - до отжига, увеличено в 1000 раз;

б - после окисления в воздушной среде, увеличено в 500 раз.

Увеличение степени окисления исследуемых сплавов после отжига при температуре 640 К в воздушной среде подтверждают энергодисперсионные спектры характеристического излучения, отражающие элементный состав поверхности образцов. Спектры для (111) Cu-6 ат. % Ge, (111) Cu-10 ат. % Al и (100) Cu-4 ат. % Mn приведены на рисунках 3.19, 3.20 и 3.21, соответственно. В случае сплава (111) Cu-Al согласно спектрам РСМА и карте распределения элементов в зоне сканирования (меди, алюминия, германия, марганца, кислорода и углерода) на монокристалле присутствует углерод, при этом углеродные примеси распределены по поверхности неравномерно (что видно на рисунке 3.22).

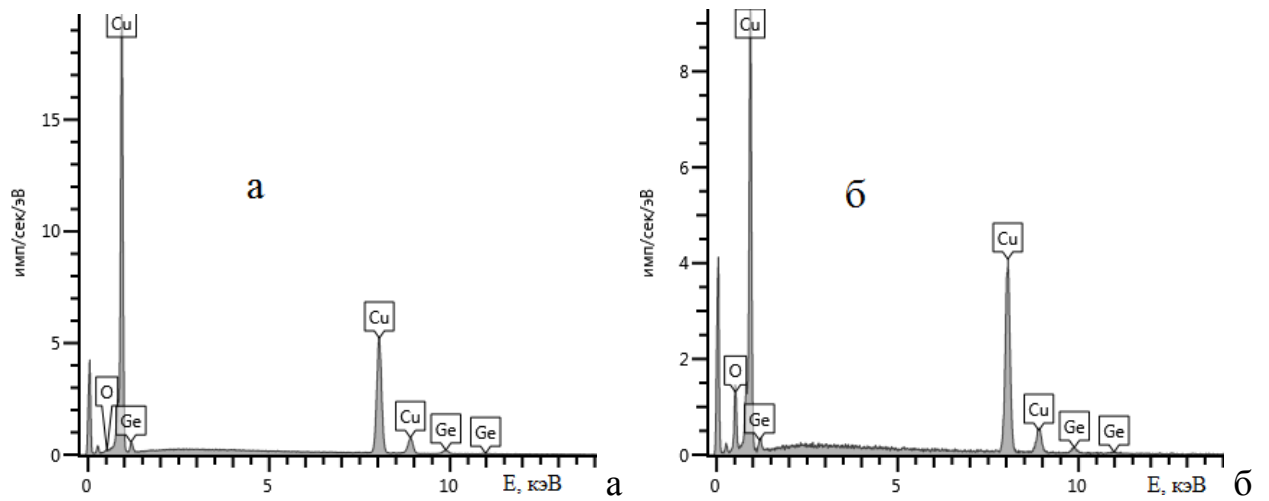


Рис. 3.19. Энергодисперсионные спектры характеристического излучения от поверхности сплава (111) Cu-6 ат. % Ge: а – до отжига, б – после отжига при $T=640$ К в воздушной среде.

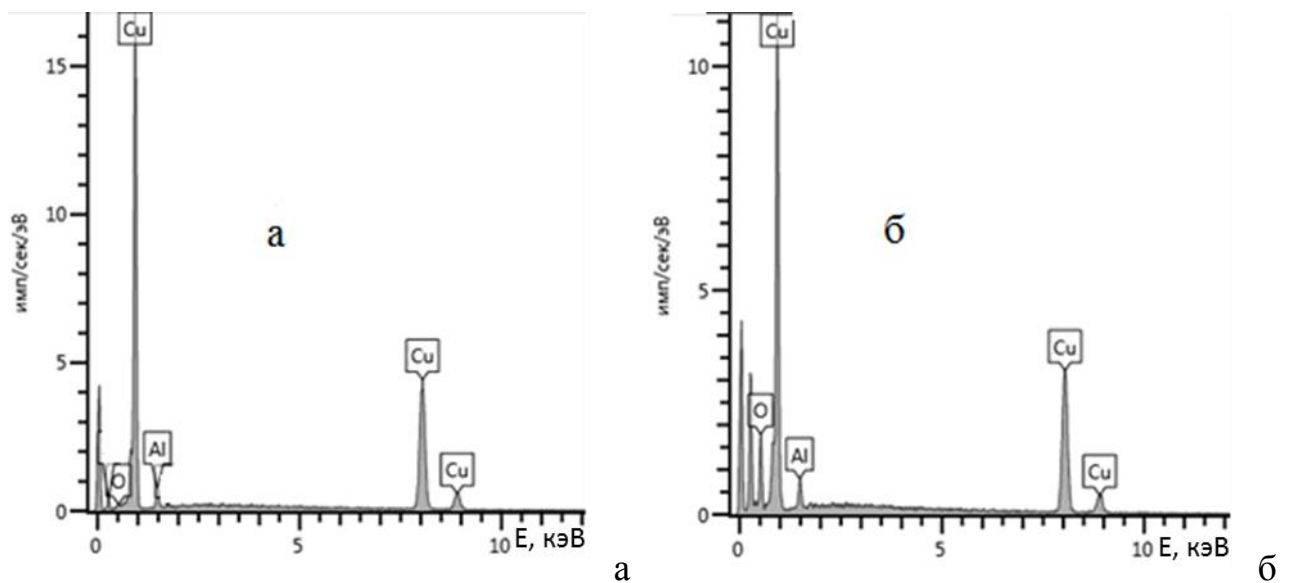


Рис. 3.20. Энергодисперсионные спектры характеристического излучения от поверхности сплава (111) Cu-10 ат. % Al: а – до отжига, б – после отжига при $T=640$ К в воздушной среде.

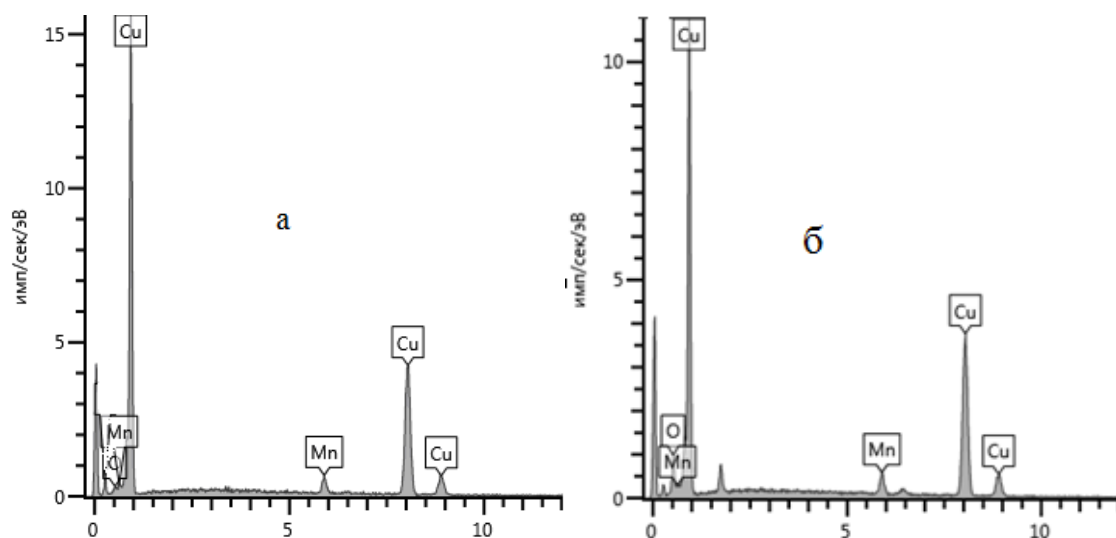


Рис. 3.21. Энергодисперсионные спектры характеристического излучения от поверхности сплава (100) Cu-4 ат. % Mn: а – до отжига, б – после отжига при $T=640$ К в воздушной среде.

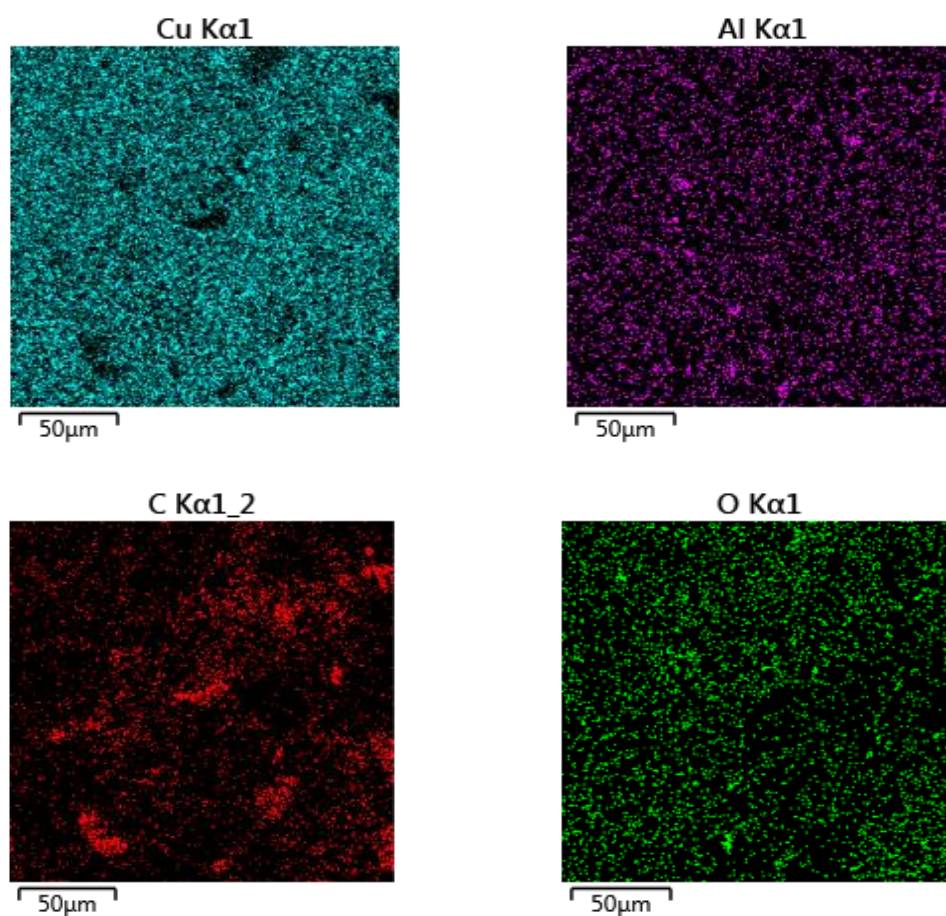


Рис. 3.22. Карта распределения элементов (Cu, Al, C и O) по поверхности сплава (111) Cu-Al, отожженного в воздушной среде при $T=625$ К.

По данным РСМА на участках, где представлен углерод, концентрация кислорода выше. Аналогичные данные получены и для других сплавов. Причиной загрязнений, скорее всего, является технологическая обработка образцов.

3.4. Выводы по главе 3

1. Нагрев монокристаллической и поликристаллической меди приводит к обогащению поверхности примесной серой за счет сегрегации из объема образца. При $T = 875$ К концентрация серы на монокристалле достигает $x_s=0,33$ МС, в то время как на поликристалле $x_s=0,25$ МС, что предположительно связано с тем, что в монокристалле сера имеет возможность сегрегировать только на поверхность образца, в то время как в поликристалле сульфид образуется и на межзеренных границах.
2. Первоначально сера на грани (111) Cu накапливается предположительно в первых 2-х атомных слоях в атомарно-подобном состоянии. При $T > 675$ К избыточная сера упорядочивается с образованием сверхструктуры Cu (111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -S. При этом формируется двумерный сульфид меди со стехиометрией Cu_xS , где $X \approx 2$.
3. При изучении кинетики сегрегации при $T = 825$ К обнаружено, что химическое взаимодействие Cu-S и формирование спектра ХПЭЭ, характерного для фазы Cu_2S , резко ускоряется при времени выдержки около 20 мин., когда на поверхности (111) Cu содержание серы достигает 12 ат. %. Из этого следует, что химическое взаимодействие адсорбированных атомов серы с медной подложкой начинается по достижении некоторой критической концентрации адсорбата, зависящей от температуры. Приближенная оценка толщины поверхностной фазы при этом дает $\approx 2 \dots 3$ МС.

4. Сегрегация серы на поверхности монокристалла меди наблюдается уже с 500 К, а при максимальных температурах отжига концентрация серы близка к стехиометрическому составу для сульфида меди (0,33 МС).
5. В процессе отжига и окисления в приповерхностной области медных сплавов формируются новые фазы. В сплаве (111) Cu-Al, наряду с твердым раствором, регистрируются фаза, обогащенная алюминием: Cu_9Al_4 а также оксид меди CuO. В сплаве (111) Cu-Ge дополнительно к твердому раствору формируется фаза, обогащенная германием: Cu_3Ge , а также оксид германия GeO_2 .
6. По данным РФА окисление сплава (100) Cu-Mn приводит к формированию оксидов меди (Cu_2O и CuO) и марганца CuMn_2O_4 . Доля оксидных фаз в поверхностном слое сплава медь – марганец в десятки раз превышает долю оксидов в сплавах Cu-Al и Cu-Ge. Защитные свойства алюминия и германия в медных сплавах можно объяснить формированием фаз, богатых атомами добавки и устойчивых к окислению.

Глава 4. Расчет ряда характеристик поверхностного слоя бинарных твердых растворов марганца, германия и алюминия в меди по данным ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ

4.1. Разработка программных модулей для расчета ряда физических характеристик поверхности по данным ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ

4.1.1. Программный модуль для расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС

Для автоматизации расчетов параметров поверхности по экспериментальным данным был разработан ряд программных модулей, в частности, программы для расчета термодинамических параметров исследуемых образцов по данным ЭОС, для расчета электронной плотности по данным СХПЭЭ, для исследования дифракционных рефлексов и расчета динамических характеристик поверхности по дифракционным картинам [112-115].

Программный модуль расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС работает в рамках статистической теории регулярных растворов, где поверхностное натяжение можно выразить из данных о составе объема и поверхности в виде [1]

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \ln \left(\frac{1-x_1^s}{1-x_1^b} \right) + \frac{\varepsilon \cdot Z \cdot l}{\omega_{02}} \cdot \left((x_1^s)^2 - (x_1^b)^2 \right) - \frac{\varepsilon \cdot Z \cdot m}{\omega_{02}} \cdot (x_1^b)^2, \quad (4.1)$$

где σ_{02} – поверхностное натяжение растворителя (Cu), приведенное к заданной температуре

$$\sigma_{02}(T) = \sigma_{02}(T_0) + (T - T_0) \frac{d\sigma_{02}}{dT}, \quad (4.2)$$

$\omega_{02} \approx f_{ym} \cdot N_A^{1/3} \cdot (A/\rho)^{2/3}$ - молярная поверхность второго компонента ($\omega_{01} \approx \omega_{02}$), N_A – число Авогадро, A – молярная масса, ρ – плотность, f_{yp} – коэффициент упаковки, x_1^b , x_2^b – концентрации примеси и растворителя в объеме, x_1^s , x_2^s – концентрации компонентов в поверхностном слое, Z - координационное

число в объеме, l и m – доли связей атомов внешнего слоя друг с другом и с атомами прилегающего объемного слоя, ε - энергия парных взаимодействий (на моль), которая связана с теплотой смешения сплава ΔH_{mix} в виде

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_{mix}}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b}, \quad (4.3)$$

Учитывая, что $Z_l = Z \cdot l$, а $Z_v = Z \cdot m$ (Z_l – число соседних атомов в 1-м атомном слое, Z_v – число соседних атомов в смежном атомном слое), уравнение (4.1) примет вид

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \ln \left(\frac{1 - x_1^s}{1 - x_1^b} \right) + \frac{\Delta H_{mix}(x_1^b) \cdot Z_l}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b \cdot \omega_{02}} \cdot \left((x_1^s)^2 - (x_1^b)^2 \right) - \frac{\Delta H_{mix}(x_1^b) \cdot Z_v}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b \cdot \omega_{02}} \cdot (x_1^b)^2, \quad (4.4)$$

Данное уравнение позволяет рассчитать поверхностное натяжение бинарной системы по данным о составе и кристаллографической ориентации поверхности, а также теплоты смешения компонентов образца.

Программный модуль для расчета поверхностного натяжения разработан на объектно-ориентированном языке программирования C#. На данный момент объектно-ориентированные языки наиболее современные и развивающиеся методы создания приложений [116, 117] позволяющие работать с более высоким уровнем абстракции [118]. C# выбран благодаря быстрому развитию и постоянной поддержке разработчика [119].

Разработанная программа является оконным приложением Windows (проект Windows Form). Данный тип проекта позволяет заметно облегчить освоение и использование программы, а также автоматизировать загрузку и сохранение файлов с данными расчета. Для работы программы пользователь вводит параметры образца (его кристаллографическую грань и теплоту смешения компонентов), и его компонентов (молярную массу, плотность, σ , $d\sigma/dT$) и зависимость состава поверхности от температуры. После нажатия кнопки «Расчет» программа на основе этих данных рассчитывает поверхностное натяжение бинарной системы. При этом в программе формируются графики зависимости состава и поверхностного натяжения от температуры отжига

образца. Кроме того, в программном модуле возможно сохранять и загружать результаты расчетов в отдельные файлы.

Перед непосредственной реализацией расчета в конструкторе форм был разработан интерфейс программы, который должен позволить пользователю достаточно быстро освоить программный комплекс и провести необходимые расчеты с его помощью. Для работы с пользователем создается объект класса `Windows.Form` на котором расположены элементы управления: `Label` – текстовая надпись на форме, предназначенная для вывода какой либо информации; `TextBox` – поле для ввода текста, который в дальнейшем может использоваться в расчетах; `Button` – кнопка, позволяющая реагировать на действия пользователя (реакция на нажатие кнопки); `ComboBox` – выпадающий список, позволяющий выбрать один элемент из нескольких; `RichTextBox` – поле для ввода и вывода текстовой информации, которое имеет более широкие возможности по сравнению с `TextBox`; `PictureBox` – область для отображения изображений и графиков на форме;

Используя данные элементы создана основная форма приложения, на которой пользователь должен вводить данные и получать результаты расчетов. Внешний вид формы показан на рисунке 4.1. Окно программы условно можно разделить на несколько областей: область ввода параметров исследуемой системы (текстовые поля для ввода параметров веществ, теплоты смешения и координационных чисел), область ввода и вывода зависимостей ($\sigma = f(T)$ и $x = f(T)$), область отображения графиков и область управляющих кнопок. Программа позволяет выбрать вещества из списка или ввести их параметры вручную (поверхностное натяжение, его температурный коэффициент, молярную массу и плотность). Такая же возможность реализована и для параметров системы (теплоты смешения) и грани (координационные числа).

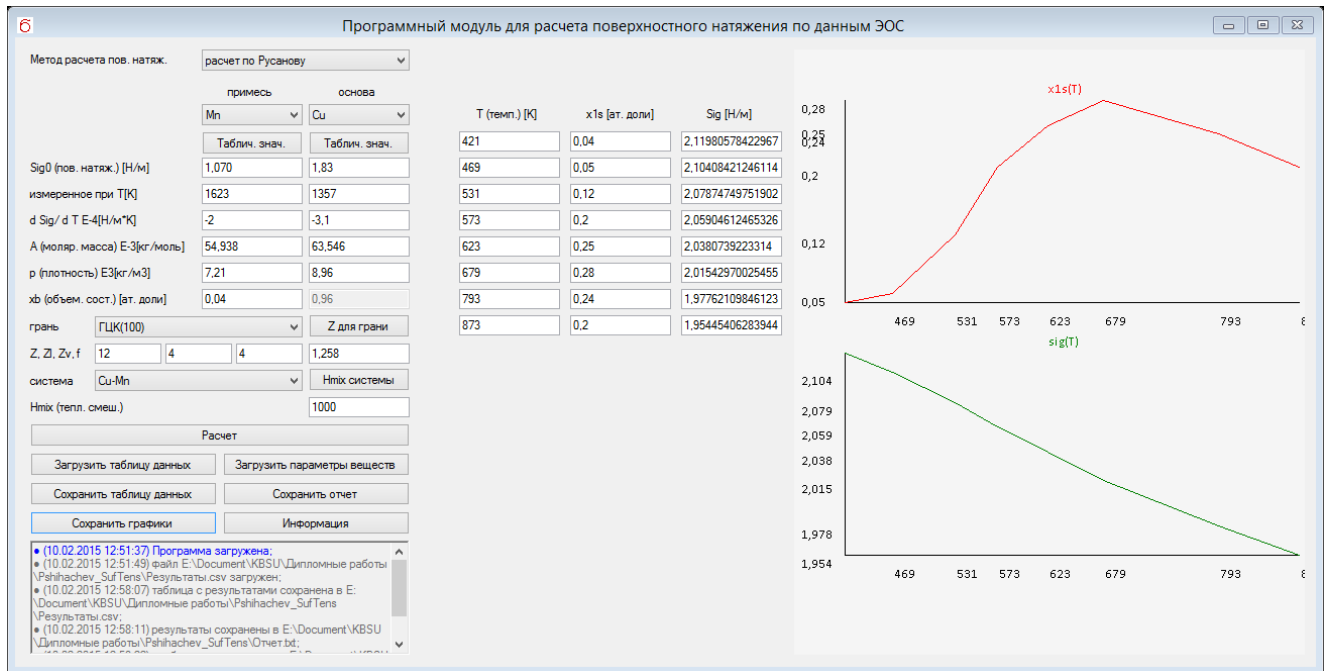


Рис. 4.1. Внешний вид главной формы программного комплекса для расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС.

Для удобства в программу были добавлены небольшие базы данных, в которых хранятся данные, необходимые для проведения расчетов. Это позволит пользователю не запоминать табличные данные, а пользоваться сохраненными в программе параметрами веществ и системы. Структура базы данных для хранения параметров веществ показана в таблице 4.1, для параметров системы – в таблице 4.2, а для граней – в таблице 4.3. В программе эти данные представлены в виде текстовых файлов, разделителем в которых используется символ пробела. Сами файлы хранятся внутри папки проекта и могут редактироваться любым текстовым редактором, что заметно упрощает добавление новых и редактирование существующих записей в базе данных, и избавляет от необходимости повторно компилировать проект. Для работы с такими базами данных подойдет любой текстовый редактор.

Таблица 4.1.

Структура базы данных для параметров веществ [76, 120]

материал	$\sigma(T_0)$, Н/м	T_0 , К	$d\sigma/dT$, Н/м*К	A , 10^{-3} кг/моль	ρ , 10^3 кг/м ³
Al	1,116	933	-1,5	26,981	2,688
Cu	1,83	1357	-3,1	63,546	8,96
Ge	0,8	1210	-0,8	72,6	5,3
Mn	1,070	1623	-2	54,938	7,21

Таблица 4.2.

Структура базы данных для параметров растворов [121, 122, 123]

система	x_{Cu}^b	H_{mix} , Дж
Cu-Al	0.9	-6000
Cu-Mn	0.94	1000
Cu-Ge	0.98	-1000

Таблица 4.3.

Структура базы данных для параметров веществ

грань	Z	Z_l	Z_v
ГЦК(111)	12	6	3
ГЦК(110)	12	4	4
ГЦК(100)	12	4	4

Разработанная программа после запуска загружает файлы из базы данных и хранит их в отдельном массиве для каждой базы. При этом названия веществ, которые есть в базе данных, должны быть добавлены в соответствующие списки ComboBox на окне программы. Алгоритм, реализующий данную задачу приведен в приложении 1 на рисунке 1.

Как видно из рисунка после загрузки база разбивается на отдельные слова (разделителем служит символ пробела и переноса на другую строку), которые хранятся в массиве `matetTxt`. Затем программа перебирает элементы данного массива с шагом `dk`, который определяется количеством столбцов в базе данных (в данном случае `dk = 6`) и добавляет первый элемент в строке (название вещества) к соответствующему списку `ComboBox`.

Процесс загрузки значений из базы данных на форму показан в приложении 1 на рис. 2. Для уточнения необходимого (выбранного пользователем) элемента переменной `i` присваивается значение выбранного индекса в соответствующем списке `ComboBox`. Затем в текстовые поля записываются параметры из массива `matetTxt`, причем количество используемых текстовых полей определяется количеством столбцов в базе данных. Дальнейшая загрузка данных в расчетные формулы выполняется другой частью программы. Таким же образом реализована работа с базами данных, в которых хранятся теплота смешения системы и координационные числа граней кристалла.

Кроме параметров системы для расчета необходимо ввести зависимость концентрации примеси от температуры в соответствующие поля. При этом стоит отметить, что данные поля созданы не в конструкторе форм, а в программе. Алгоритм создания полей для ввода зависимости показан в приложении 1 на рисунке 3. В программе используется двумерный массив `TextBox`, размеры которого определяются переменными `kolvo` и `n`, где `kolvo` – количество строк, связанное с количеством полученных спектров ЭОС, `n` – количество вводимых и рассчитываемых в программе параметров. В случае использования зависимостей $x(T)$ и $\sigma(T)$ `n=3`, то есть вводятся температура и состав и выводиться поверхностное натяжение. Далее программа перебирает все текстовые поля, заполняя их нулями и указывая их координаты с помощью формул. Использование такого подхода позволяет легко распределить несколько десятков полей ввода на форме при помощи небольшого и легко настраиваемого блока кода. После настройки текстовые поля добавляются на форму. Стоит отметить,

что в данной программе переменная $kolvo = 20$, но ее легко поменять в зависимости от количества измерений.

Загрузка данных о зависимостях $x(T)$ и $\sigma(T)$ проводилась схожим образом, при помощи цикла `for` - значения текстовых полей записывались в соответствующие массивы. После заполнения данных о системе и ввода зависимости состава от температуры отжига можно провести расчет поверхностного натяжения. Перед началом расчета необходимо перенести все данные из текстовых полей в соответствующие переменные. Затем рассчитываются переменные, не зависящие от температуры, то есть ω_{02} по формуле (4.5). Зависящие от температуры параметры – поверхностное натяжение чистой матрицы и исследуемого раствора рассчитываются в цикле `for` по формулам (4.2) и (4.4). После заполнения массивов T_i , x_i и σ_i программа определяет максимальное и минимальное значения в этих массивах и выводит результаты на форму. Блок схема алгоритма расчета приведена в приложении 1 на рис. 4.

Полученные зависимости в программном модуле отображаются в области `PictureBox` в виде графиков. Рисование происходит на объекте класса `Graphics`, позволяющем отображать набор графических примитивов и изображений на форме. Для удобного восприятия значения температуры и состава пересчитывались в координаты на осях X и Y . При расчете использовались переменные с максимальными и минимальными значениями в массивах T_i и x_i , что позволило наиболее эффективно использовать рабочую область `PictureBox`. По полученным координатам в цикле рисовались линии, соединяющие соседние точки зависимости $x(T)$. Кроме того, в теле массива добавлялись подписи к координатным осям. Алгоритм построения графика зависимости концентрации от температуры приведен в приложении 1 на рис. 5. Похожим образом создан график зависимости $\sigma = f(T)$, но строится в другой области `PictureBox`.

В программном модуле так же реализована возможность работы с файлами, позволяющая сохранять и загружать параметры расчета и его результаты для дальнейшего использования. Для сохранения параметров расчета используется

простой список параметров, разделенных символом переноса строки. Сам файл сохраняется в текстовом формате txt, так как данный формат не зависит от платформы и его можно просматривать и редактировать почти на всех операционных системах без установки специального программного обеспечения. В файле записаны все параметры, необходимые для расчета, что позволяет восстановить информацию о предыдущих расчетах. Во время загрузки файла программа отправляет данные из него в соответствующие текстовые поля на форме.

Кроме работы с текстовыми файлами в программе реализована возможность сохранять и загружать результаты расчетов в виде таблицы с разделителем (csv файла). Файл представляет собой таблицу, в которой записаны значения температуры отжига, концентрации примеси на поверхности и поверхностного натяжения. Алгоритм сохранения файла с таблицей приведен на рис. 6.

Сохранение файла представляет собой цикл for, в котором значения элементов массивов T_i , x_i и σ_i , разделенные символом «;» записываются в строку. Затем добавляется символ переноса строки и после перебора всех значений температуры файл сохраняется и закрывается. Файл может храниться в форматах csv и txt, что так же позволяет редактировать его с помощью большинства текстовых и табличных редакторов.

Этот же файл можно загрузить в программу, для просмотра результатов предыдущего расчета. При загрузке программа перебирает все строки файла, вырезая из них значения T , x и σ , которые записываются в соответствующие текстовые поля. Блок схема алгоритма загрузки данных из файла с таблицей приведен в приложении 1 на рисунке 7.

На основной форме есть набор кнопок, позволяющих выполнять основные функции программного модуля:

- Табличные значения – вводит табличные значения для указанного вещества в соответствующие текстовые поля,

- Расчет – производит расчет поверхностного натяжения по введенным данным и выводит результаты в текстовые поля и на графики,
- Загрузить таблицу данных – загружает csv файл с результатами расчетов,
- Загрузить параметры веществ – загружает txt файл с параметрами веществ для использования в дальнейших расчетах,
- Сохранить таблицу данных – сохраняет зависимости $x(T)$ и $\sigma(T)$ в csv файл,
- Сохранить отчет – сохраняет текстовый файл с параметрами расчета и его результатами,
- Сохранить графики – сохраняет изображение с графиками зависимостей в jpg файл,
- Информация – выводит окно справки, в котором описаны основные обозначения и возможности программного комплекса.

RichTextBox в форме используется в качестве лога, в котором сообщается о работе программы, сохраненных файлах и ошибках при вводе данных.

Программный модуль представляет собой проект Visual Studio, содержащий несколько файлов, в том числе файл с кодом Form1.cs.

4.1.2. Программный модуль для расчета диффузионных характеристик по данным ЭОС

Данные о зависимости состава от времени отжига позволяют измерять диффузионные характеристики. Для их расчета был разработан отдельный программный модуль.

Процесс диффузии в кристаллах можно описать законами Фика [124], а отношение концентрации примеси на границе кристалла (или зерна в поликристалле) к концентрации в прилежащем атомном слое объема определяется постоянным коэффициентом обогащения β [125]. Соответственно, кинетика сегрегации описывается выражением

$$\frac{X_b(t) - X_b(0)}{X_b(\infty) - X_b(0)} = 1 - \exp\left(-\frac{FDt}{\beta^2 f^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{FDt}{\beta^2 f^2}\right)^{1/2}, \quad (4.5)$$

где коэффициент F зависит от типа границы: $F=4$ для границ зерен и $F=1$ для свободной поверхности, $X_b(t)$ - содержание элемента на границе зерна в момент времени t , D - коэффициент объемной диффузии примеси

$$\beta = \frac{X_b}{X_c} = \frac{K}{X_c^0}, \quad (4.6)$$

f - параметр, связанный с размерами атомов примеси b и матрицы a ($f = a^3 / b^2$).

Для малых времен процесса выражение (4.5) аппроксимируется в виде

$$\frac{X_b(t) - X_b(0)}{X_b(\infty) - X_b(0)} = \frac{2b^2}{\beta a^3} \left(\frac{FDt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

В случае идеального раствора, данная модель может иметь силу в случае, когда обогащается только один поверхностный слой. Авторами работы [126] рассмотрена сегрегация в случае более реального экспоненциального профиля распределения. Равновесный поверхностный состав в данной модели достигается быстрее, чем в модели МакЛина. Это является следствием того, что концентрация в первом слое под поверхностью выше объемной концентрации. Для малых времен процесса поверхностной сегрегации (4.7) переписывается в

$$\frac{X(t) - X(0)}{X(\infty) - X(0)} = \frac{2b^2}{\beta a^3} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (4.8)$$

где $X(t)$ — поверхностная концентрация в момент времени t . Это выражение можно переписать в виде

$$C_s = \frac{X(t) - X(0)}{X(\infty) - X(0)} = k\sqrt{t}, \quad (4.9)$$

откуда видно, что C_s пропорциональна $t^{1/2}$, а

$$k = \frac{2b^2}{\beta a^3} \sqrt{\frac{D}{\pi}}, \quad (4.10)$$

где k - это коэффициент пропорциональности. На графике в спрямляющих координатах $C_s = f(t^{1/2})$ прямолинейный участок данного графика подтверждает выполнимость закона $t^{1/2}$, а коэффициент k можно определить как тангенс угла

наклона этого участка. Далее по значению параметра k можно рассчитать коэффициент диффузии

$$D = \frac{\pi a^6 \beta^2 k^2}{4b^4}, \quad (4.11)$$

где β рассчитывается с помощью выражения (3.1). По полученным значениям коэффициента диффузии и с помощью формулы для температурной зависимости получим

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4.12)$$

где R - универсальная газовая постоянная, E - энергия активации и D_0 - предэкспоненциальный множитель (фактор диффузии). Из данного уравнения можно рассчитать энергию активации сегрегации и фактор диффузии. Температурную зависимость $D = f(T)$ строится в спрямляющих координатах, а именно, $R \ln D = f(1000/T)$ и по тангенсу угла наклона этого графика определяется энергия активации (в кДж/моль). Общая структура программного модуля осталась прежней, в нем также реализованы возможности работы с базами данных (размеры атомов растворителя и примеси), загрузки и сохранения файлов, вывод графиков на экран и в файл. Внешний вид окна программы приведен на рис. 4.2.

$$D_0 = \frac{D_1}{\exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T_1}\right)}, \quad (4.14)$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии для одного и того же образца, измеренные при различных температурах отжига - T_1 и T_2 . Блок схема алгоритма расчета параметров диффузии показана в приложении 1 на рис. 8.

Программа принимает значение первой точки зависимости $x(t)$ за начало отжига (то есть за $x(t_0)$), а последнюю – за достаточно длительный отжиг ($x(t_\infty)$). Значения D_1 и D_2 рассчитываются в отдельных циклах, после которых усредняются (сумма всех значений D_i делится на их количество). Отметим, что циклы не включают в себя первую и последнюю точки зависимости. Затем, на основе полученных значений двух коэффициентов диффузии рассчитываются энергия активации и фактор диффузии образца, после чего находятся максимальные и минимальные значения для диапазона времени и концентраций.

4.1.3. Программный модуль для измерения интенсивности дифракционных рефлексов

Анализ дифракционных картин и отдельных рефлексов позволяет получить информацию о динамических характеристиках поверхности. С целью автоматизации измерений интенсивности пиков разработан программный модуль измерения интенсивности дифракционных рефлексов.

Обычно для измерения профилей отдельных максимумов ДМЭ-картины, наблюдаемые на экране коллекторе дифрактометра, регистрируют в цифровом виде. Фотография дифракционной картины приведена на рис. 4.3. Затем двумерные ДМЭ-изображения с помощью специального программного обеспечения предварительно подготавливают: проводят обрезку и сглаживание. Степень размытия зависит от зернистости рисунка, и подбирается так, чтобы на изображении рефлекса не было явно заметной сетки. Важным требованием является то, что параметры обработки изображений должны совпадать для всех рефлексов. Эти операции можно провести в большинстве графических

редакторов. Затем в специализированной программе (например, Origin Pro) полученное изображение переводят в 3D модель или двумерную матрицу интенсивностей (рис. 4.4).

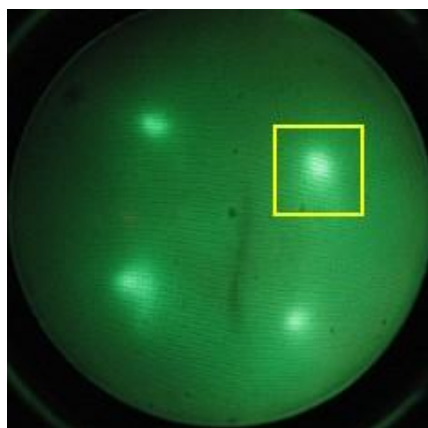


Рис. 4.3. Фотография дифракционной картины и вырезаемая область на ней (дифракционный пик)

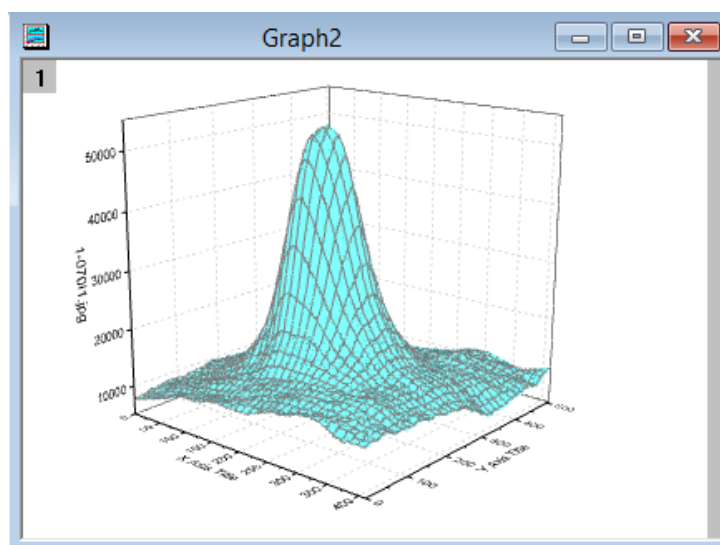


Рис. 4.4. Трехмерная модель дифракционного рефлекса, полученная в программе Origin Pro.

Уже по полученным данным можно удобно измерять интенсивность пика, уровень фона под пиком, ширину и форму дифракционного рефлекса. Программный комплекс использует похожую методику. Измеряется яркость

каждой точки ДМЭ изображения в указанной области (на основе данных о цвете) и строится профиль рефлекса. Интенсивность считается по формуле

$$I = R_{\text{chanal}} + G_{\text{chanal}} + B_{\text{chanal}}, \quad (4.15)$$

где R_{chanal} , G_{chanal} и B_{chanal} – уровни красного, зеленого и синего цветовых каналов в данной точке изображения. Большинство изображений кодирует уровни в виде целых чисел от 0 до 255, из чего видно, что уровень интенсивности находится в диапазоне от 0 до 765. Возможны и более точное определение уровня интенсивности, при использовании специальных форматов хранения изображений. Внешний вид окна программы приведен на рисунке 4.5.

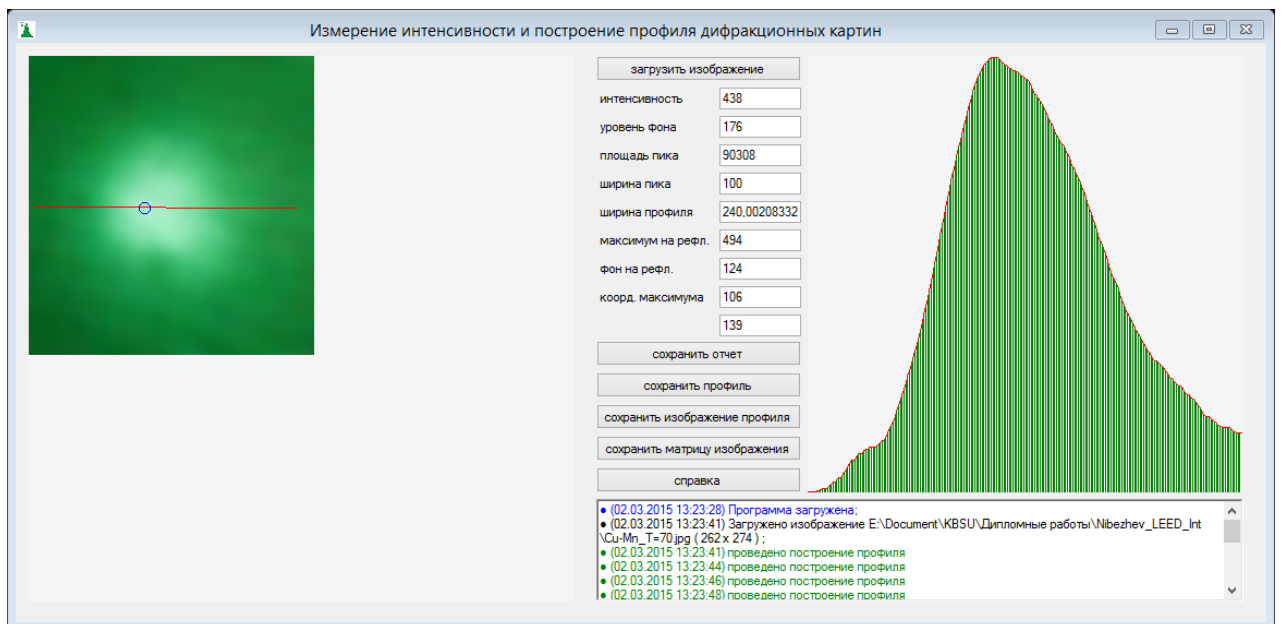


Рис. 4.5. Рабочее окно программного комплекса для построения профилей дифракционных рефлексов.

На форме находятся основные элементы управления программой для анализа профиля дифракционного рефлекса: область для отображения фотографии рефлекса, область для вывода результатов измерения рефлекса, управляющие кнопки, область вывода профиля рефлекса и текстовое поле для вывода параметров работы программного комплекса. В области вывода находятся текстовые поля для вывода результатов измерений на рефлексе:

- интенсивность – интенсивность пика на построенном профиле рефлекса ($I = I_{\text{макс}} - I_{\text{фон}}$);
- уровень фона – интенсивность фона под рефлексом на построенном профиле (минимальная интенсивность);
- площадь пика – площадь области под рефлексом на профиле рефлекса (сумма всех интенсивностей на профиле);
- ширина пика – ширина пика на его полувысоте (расстояние от правой точки полувысоты на профиле до левой);
- ширина профиля – общая ширина профиля рефлекса;
- максимум на рефлексе – максимальная интенсивность на всей картине дифракционного пятна (с вычетом уровня фона);
- фон на рефлексе – минимальная интенсивность на всей картине дифракционного пятна;
- координаты максимума – координаты X и Y максимальной интенсивности на дифракционной картине.

Основные функции программы вызываются нажатием на соответствующие кнопки:

- загрузить изображение – загрузка файла с изображением дифракционного рефлекса (работает с форматами jpg и bmp);
- сохранить отчет – сохраняет отчет с результатами измерений профиля рефлекса (интенсивность пика, уровень фона, площадь рефлекса);
- сохранить профиль – сохраняет таблицу в формате csv с профилем рефлекса;
- сохранить изображение профиля – сохраняет изображение построенного профиля рефлекса (в формате jpg)
- сохранить матрицу изображения – сохраняет двумерную матрицу интенсивностей, соответствующую изображению дифракционного рефлекса;

- справка – выводит окно с информацией о работе приложения, его возможностях и о авторах программы.

Для построения профиля рефлекса в первую очередь необходимо загрузить изображение с дифракционной картиной. После загрузки изображения программа выводит его в PictureBox, на котором так же обозначена линия, вдоль которой будет строиться профиль. Изменить направление линии можно с помощью щелчка мышью (программа отслеживает нажатия левой кнопки мыши на изображении). В результате происходит построение профиля рефлекса: программа измеряет интенсивность всех точек изображения на протяжении указанной линии (заданной парой точек с координатами $mx1$, $my1$ и $mx2$, $my2$). Одновременно происходит сглаживание профиля по трем точкам и суммирование интенсивностей для расчета площади пика. После чего программа рассчитывает параметры пика: максимальной и минимальной интенсивностей на профиле, интенсивности рефлекса и уровня полувысоты пика. Блок-схема данного алгоритма приведена в приложении 1 на рис. 9.

В этом же блоке программного модуля происходит расчет ширины пика на его полувысоте, для чего профиль рефлекса изучается с обеих сторон с целью нахождения точек, с интенсивностью, равной половине максимальной интенсивности на профиле. Расстояние между этими точками и является шириной пика. В приложении 1 на рисунке 10 изображен алгоритм расчета ширины пика на его полувысоте.

Кроме того, программа производит расчет параметров дифракционной картины в целом. Для этого все точки на изображении дифракционного рефлекса переводятся в интенсивности (как сумма красного, зеленого и синего цветовых каналов). Во вложенном цикле определяется точки с максимальной и минимальной интенсивностью и их координаты, после чего проводится расчет интенсивности рефлекса на дифракционной картине как $I_{\max} - I_{\min}$. В приложении 1 на рис. 11. показан алгоритм измерения интенсивности рефлекса.

Отметим, что расчет параметров всего изображения проводится всего один раз при загрузке изображения.

Изображение профиля пика выводится на форму в области PictureBox (алгоритм показан в приложении 1 на рис. 12). Изображение строится на объекте класса Graphics. В цикле for для всех точек профиля проводится пересчет координат: высота нормируется на интенсивность пика (I_r), а ширина – на ширину профиля (prL). По полученным координатам строятся линии, соединяющие соседние точки профиля рефлекса и точки профиля с осью OX.

Программа позволяет сохранять результаты работы в отдельные файлы, в том числе отчет с параметрами профиля рефлекса, таблица с профилем рефлекса и таблица с матрицей интенсивностей дифракционной картины. В случае записи матрицы интенсивностей в файл используется два вложенных цикла for, перебирающих все точки на изображении дифракционного рефлекса. При этом в файл записывается строка со значениями интенсивностей точек на изображении. В качестве разделителя между элементами в строке использую «;», а между строками – символ переноса строки. Данная матрица позволит обрабатывать дифракционный пик с помощью специализированных математических программ (например, OriginPro, Maple или MatLab).

4.1.4. Программа для расчета динамических характеристик по данным ДМЭ

Для расчета динамических характеристик поверхности использовалась температурная зависимость интенсивности зеркального дифракционного рефлекса. Как известно, в соответствии с моделью твердого тела Дебая, интенсивность дифракционного рефлекса в кинематическом приближении экспоненциально падает с температурой [100]. По наклону прямой зависимости $\ln I_{p\phi}(T)$ (графики Дебая – Валера) можно определить температуру Дебая и эффективные величины колебаний атомов на поверхности. С этой целью по экспериментальным значениям интенсивности зеркального рефлекса $I_{p\phi}$ и фона между рефлексами I_{ϕ} строится зависимости вида

$$\ln \frac{I_{p\phi}(T) - I_{\phi}}{I_{p\phi}(300) - I_{\phi}} = f(T), \quad (4.16)$$

где $I_{\text{рф}}(300)$ – интенсивность рефлекса при комнатной температуре.

Температура Дебая и среднеквадратичные смещения атомов могут быть получены из графиков Дебая – Валера с помощью выражений

$$I_{00} \approx \exp\left[-\frac{16\pi^2}{\lambda^2} \sin^2 \varphi_0 \overline{U^2}\right], \quad (4.17)$$

откуда

$$\theta_d = \sqrt{\frac{-12h^2 \sin^2 \varphi_0 (T - T_0)}{\lambda^2 m k_B \ln(I/I_0)}}, \quad (4.18)$$

$$\overline{U^2} = \frac{3h^2}{2\pi m k_B \theta_d} T, \quad (4.19)$$

где λ – длина волны падающих на монокристаллический образец электронов, φ – угол падения первичного пучка электронов, T и T_0 – температуры, при которых были получены рефлексы ДМЭ (T_0 – комнатная температура ≈ 300 К), I и I_0 – интенсивности пиков при температурах T и T_0 , h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана. Длина волны электронов первичного пучка определялась из их энергии

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{E_p}} \cdot 10^{-10}, \quad (4.20)$$

Таким образом программный модуль должен получить данные о интенсивности рефлекса при разных температурах и рассчитывать угол этой зависимости по (4.18). При этом следует учесть необходимость усреднения значения, для чего необходимо рассчитать несколько значений температуры Дебая для различных значений разницы температур ($T - T_0$) и получить среднее значение. Уже по известному значению θ_d рассчитывается значение среднеквадратичных смещений с помощью уравнения (4.19).

Общие принципы работы программы схожи с программой расчета поверхностного натяжения. Для расчета температуры Дебая, после загрузки всех данных необходимо рассчитать массу атома и длину пробега, после чего рассчитывается среднее значение температуры Дебая для всех введенных точек

зависимости (как отношение суммы рассчитанных температур Дебая к их количеству). По полученным данным проводится расчет значений среднеквадратичных смещений атомов и $-\ln(I/I_0)$ для всех значений температуры отжига образца. Алгоритм расчетов приведен в приложении 1 на рисунке 13.

Полученные результаты расчетов выводятся в виде двух графиков зависимостей: $-\ln(I/I_0) = f(T)$ и $U^2_{cp} = f(T)$. Внешний вид программного модуля расчета температуры Дебая и среднеквадратичных смещений атомов по данным дифракции показан на рис 4.6.

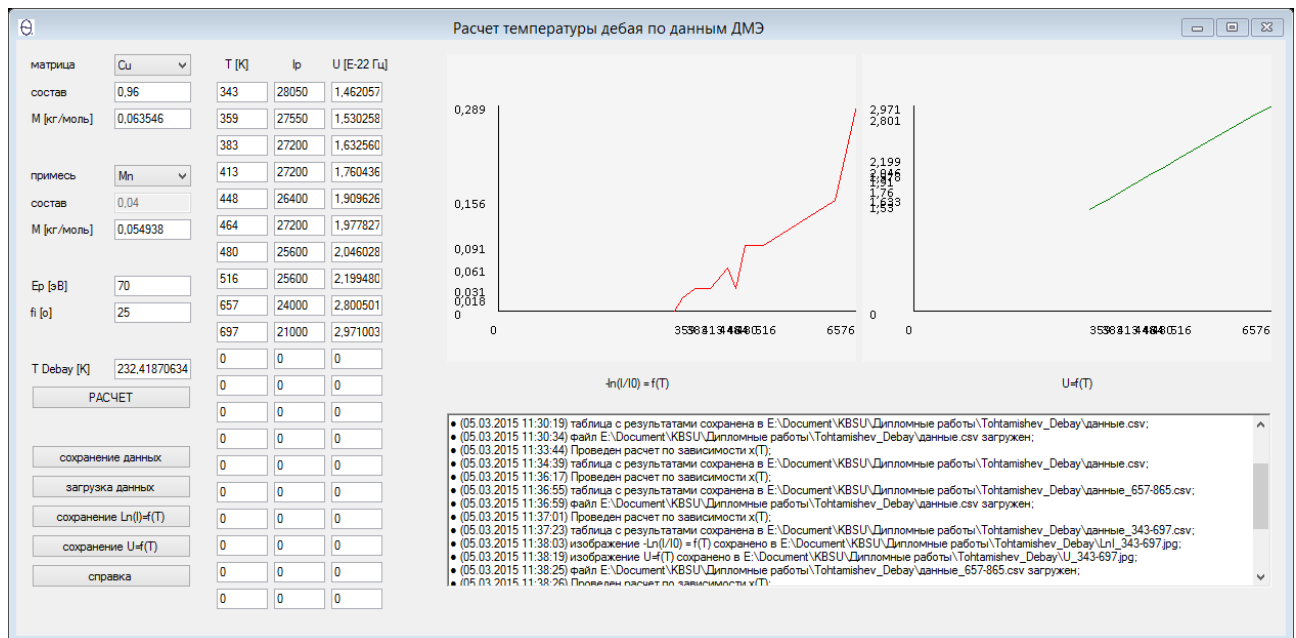


Рис. 4.6. Внешний вид окна программного модуля расчета температуры Дебая.

4.1.5. Программа для расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения по дифракционным картинам

Анализ дифракционных картин позволяет рассчитывать не только температуру Дебая и среднеквадратичные смещения атомов, но и температурный коэффициент поверхностного натяжения образца. Расчет $d\sigma/dT$ по картинам ДМЭ проводится с помощью выражения

$$\frac{d\sigma}{dT} = -3 \cdot k_B n^{(\sigma)} \frac{\Delta Z}{Z} \cdot \ln\left(\frac{v}{v'}\right)^2, \quad (4.21)$$

где $n^{(\sigma)}$ – число частиц на единице площади поверхности, k_B – постоянная Больцмана, ν и ν' – частоты колебаний в объеме и на поверхности образца, ΔZ – разница координационных чисел в объеме и на поверхности для текущей грани ($\Delta Z = Z - Z^{\sigma}$). Координационное число в объеме зависит от типа кристаллической решетки, а на поверхности Z^{σ} зависит не только от структуры объема, но и от выбранной грани.

Как видно из формулы, температурный коэффициент поверхностного натяжения связан с отношением частоты колебаний атомов в объеме и на поверхности монокристалла. Это отношение, в свою очередь, связано с интенсивностями зеркального пучка на дифракционной картине

$$\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2 = \frac{E_p}{E_p'} \cdot \frac{\ln\left(\frac{I'(T_1)}{I'(T_2)}\right)}{\ln\left(\frac{I(T_1)}{I(T_2)}\right)}, \quad (4.22)$$

или с температурой Дебая

$$\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2 \approx \left(\frac{\Theta_D}{\Theta_D^s}\right)^2, \quad (4.23)$$

Здесь E_p и E_p' – различные значения энергии первичного пучка электронов. При данных энергиях были получены значения интенсивности дифракционного рефлекса I и I' , причем для двух различных значений температуры T_1 и T_2 . Отсюда следует, что для определения температурного коэффициента поверхностного натяжения необходимо измерить интенсивность четырех дифракционных рефлексов при двух значениях температуры и энергии первичного пучка. Θ_D и Θ_D^s – температуры Дебая, полученные для объема и поверхности образца.

Кроме параметров системы для расчета необходимо ввести либо интенсивности дифракционных рефлексов, полученных при различных условиях эксперимента, либо температуры Дебая на поверхности и в объеме образца. Для расчета по выражению (4.22) данные можно ввести вручную в соответствующие

поля на форме или использовать возможность программы автоматически определять интенсивность рефлекса по его изображению. Для этого необходимо загрузить дифракционную картину в программу. После загрузки файла программа автоматически определяет вершину рефлекса и уровень фона на дифракционной картине. Алгоритм расчета параметров рефлекса приведен в приложении 1 на рис. 14. А внешний вид программы расчета $d\sigma/dT$ по данным дифракции приведен на рисунке 4.7.

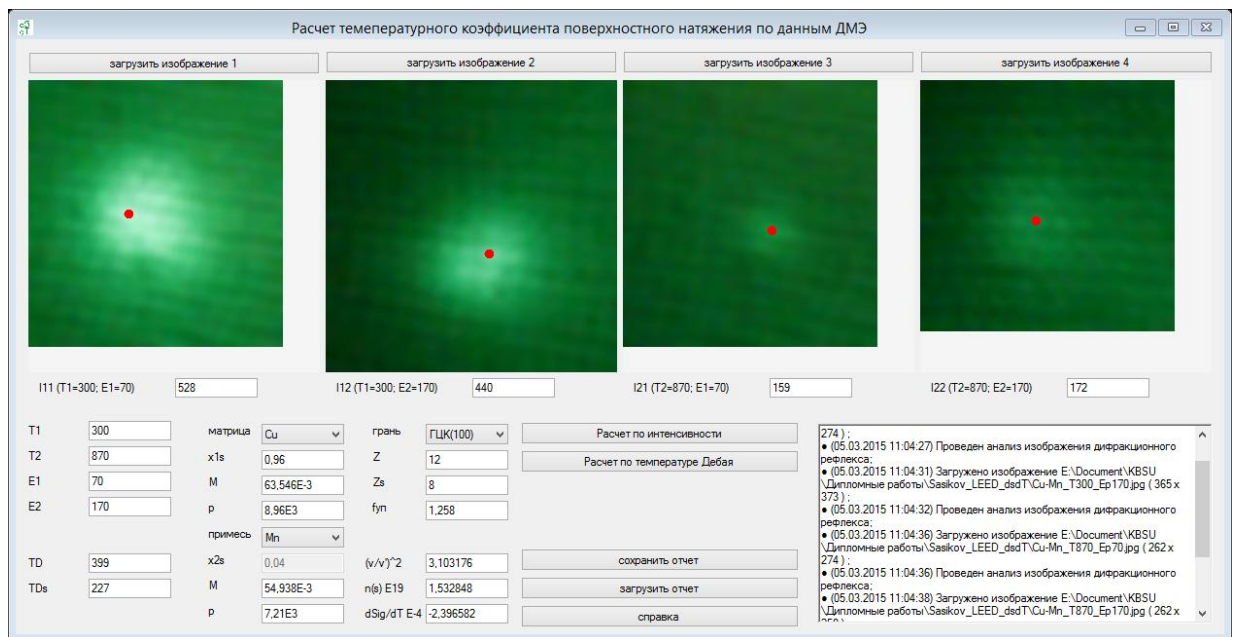


Рис. 4.7. Внешний вид окна программы для расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения.

4.2. Расчет поверхностного натяжения и адсорбции компонентов медных сплавов с использованием данных, полученных методом ЭОС

Поверхностное натяжение образцов (100) Cu – 4 ат.% Mn, (111) Cu – 10 ат.% Al, (100) Cu – 2 ат. % Ge рассчитывалось по выражению (4.4), результаты расчетов приведены на рисунках 4.8-4.10, соответственно [127, 128]. Кривая 1 соответствует уменьшению с температурой поверхностного натяжения чистого растворителя (меди), кривая 2 показывает изменение σ твердого раствора без

учета межатомного взаимодействия ($\Delta H_{mix}=0$, приближение идеального раствора), кривая 3 отражает влияние на σ температуры и поверхностной сегрегации с учетом межатомных взаимодействий (регулярный раствор). Для наглядности по верхней горизонтальной оси обоих графиков отложены температурные зависимости концентрации примеси на поверхности сплавов, вычисленные из данных ЭОС.

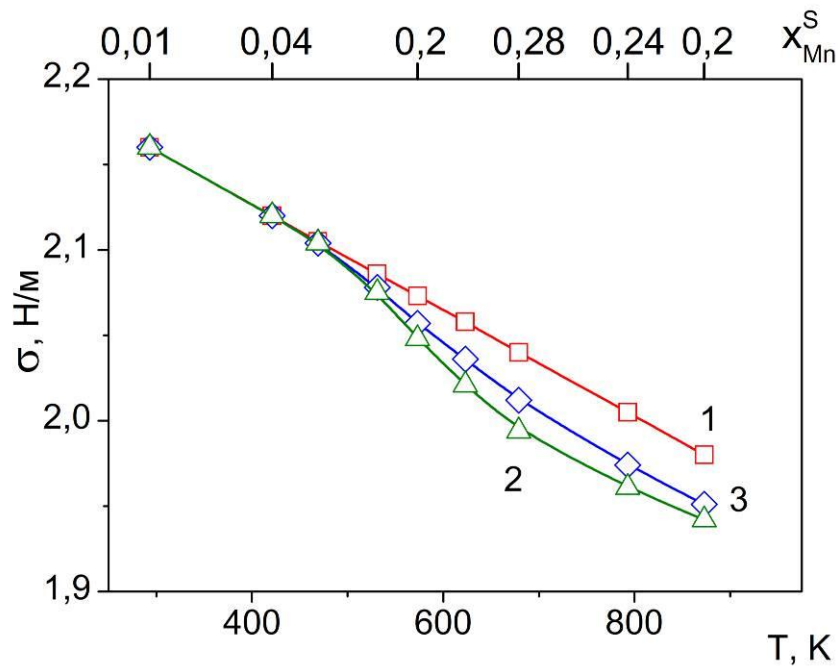


Рис. 4.8. Температурная зависимость поверхностного натяжения грани (100) Cu с 4 ат. % Mn: 1 - поверхностное натяжение чистой меди, 2 – расчет для идеального раствора ($\Delta H_{mix}=0$), 3 – расчет с учетом межатомных взаимодействий.

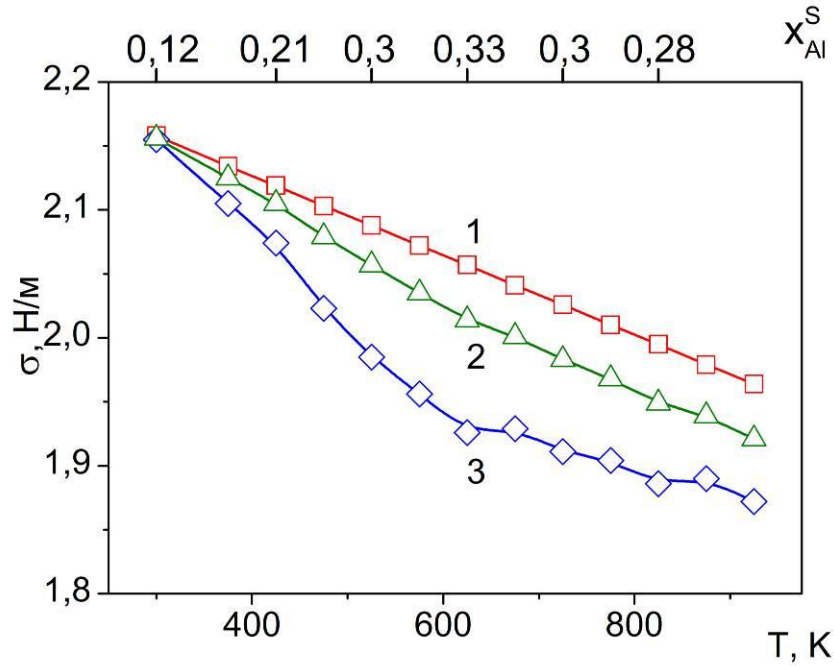


Рис. 4.9. Температурная зависимость поверхностного натяжения грани (111) Cu с 10 ат.% Al: 1 - поверхностное натяжение чистой меди, 2 – расчет для идеального раствора ($\Delta H_{mix}=0$), 3 – расчет с учетом межатомных взаимодействий.

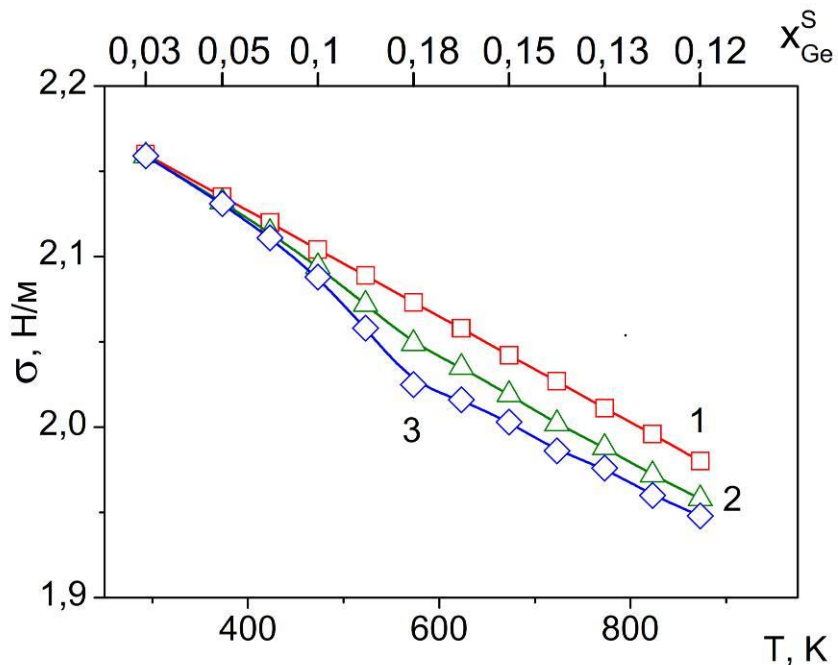


Рис. 4.10. Температурная зависимость поверхностного натяжения грани (100) Cu с ат. % Ge: 1 - поверхностное натяжение чистой меди, 2 – расчет для идеального раствора ($\Delta H_{mix}=0$), 3 – расчет с учетом межатомных взаимодействий.

Как видно из рисунков, поверхностное натяжение разбавленных твердых растворов коррелирует с поверхностной концентрацией добавки, однако влияние сегрегации на σ невелико. Это влияние зависит от характера межатомных взаимодействий. Преимущественное взаимодействие разнородных атомов отражает тенденцию к упорядочению (Cu-Ge и Cu-Al, отрицательная теплота смешения) и приводит к отрицательному отклонению от идеальности (кривая 3 ниже кривой 2 на рис. 4.9 и 4.10). В системе Cu-Ge при 2 ат. % добавки в объеме сплава максимальное понижение σ (по сравнению с чистой Cu) составляет $\approx 3\%$, а для Al – $\approx 5\%$. Предпочтительное взаимодействие однородных атомов соответствует тенденции к расслоению (Cu-Mn, положительная теплота смешения) и положительному отклонению от идеальности (кривая 3 выше кривой 2 на рисунке 4.8). В рассмотренной литературе не найдено данных по поверхностному натяжению исследованных сплавов, но есть данные для меди. Например, в работе [129] поверхностное натяжение меди в твердом состоянии при температуре плавления равно $1720 \text{ эрг}\cdot\text{см}^2$. А в статье [130] получены значения $\sigma_{\text{ж}} = 1350 \text{ эрг}\cdot\text{см}^2$, а $d\sigma_{\text{ж}}/dT = -0,24 \text{ эрг}\cdot\text{см}^2/\text{K}$.

Обычно перераспределение добавки между объемом и поверхностью измеряют в относительных единицах (в атомных долях или процентах), в то время как адсорбция отражает абсолютное значение избытка сегрегирующего компонента в поверхностном слое сплава. Перераспределение компонентов изменяет многие свойства межфазных границ, в том числе и поверхностное натяжение σ , которое в свою очередь влияет на адгезионные свойства и коррозионную стойкость тонкопленочных систем.

Для определения температурной зависимости адсорбции в N -варианте используется выражение

$$\Gamma^{(N)}(T) = \frac{x_1^\sigma(T) - x_1^b}{\omega(T)} \quad (4.24)$$

где x_1^b и $x_1^\sigma(T)$ – концентрация добавки в объеме и на поверхности сплава, соответственно, $\omega_{\text{сред}}(T)$ – молярная поверхность сплава, рассчитанная с учетом

температуры. Результаты расчетов $\Gamma^{(N)}(T)$ для монокристаллов (100) Cu – 4 ат.% Mn, (111) Cu – 10 ат.% Al, (100) Cu – 2 ат. % Ge приведены на рисунках 4.11, 4.12 и 4.13, соответственно [131]. Отметим, что соотношение (4.24) нами рассматривается как определение адсорбции первого компонента $\Gamma^{(N)}$, а величина x_1^σ при этом не должна быть равновесной концентрацией i -го компонента на поверхности сплава с объемной концентрацией x_1^b . По этой причине мы использовали выражение (4.24) для расчета $\Gamma^{(N)}$ на всем промежутке измерения температуры. На рисунках область температур с неравновесной сегрегацией отделена от равновесной пунктирной прямой. Температурные профили адсорбции, так же, как и $x^{(\sigma)}(T)$, носят немонотонный характер. Максимальное значение $\Gamma^{(N)}$ для грани Cu-Mn составило $\sim 6,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м² при $T \sim 675$ К, для системы Cu-Al адсорбция возросла до $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м² ($T \sim 625$ К), а в случае Cu-Ge до $\sim 4,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (570 К). Отрицательные значения при комнатных температурах на адсорбционной кривой, соответствующей сплаву Cu-Mn, объясняются преимущественным распылением Mn в процессе ионно-аргонной очистки.

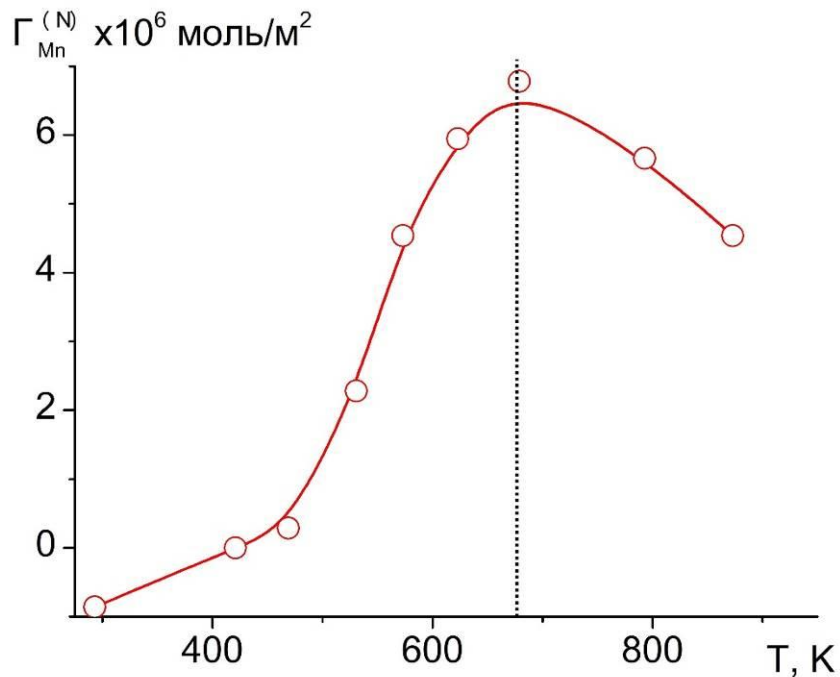


Рис. 4.11. Температурная зависимость адсорбции марганца в N-варианте на поверхности сплава (100) Cu-4 ат. % Mn.

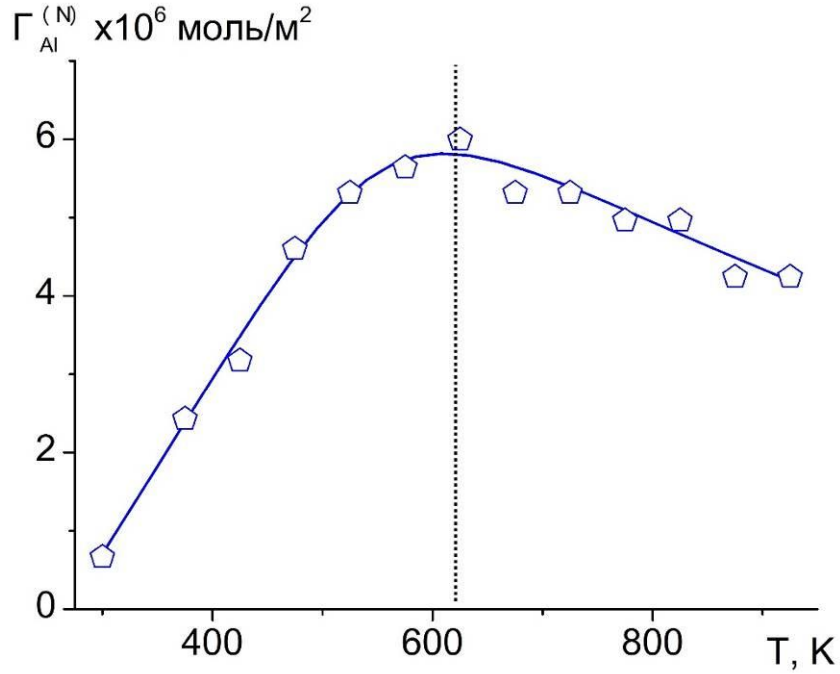


Рис. 4.12. Температурная зависимость адсорбции алюминия в N-варианте на поверхности сплава (111) Cu – 10 ат.% Al.

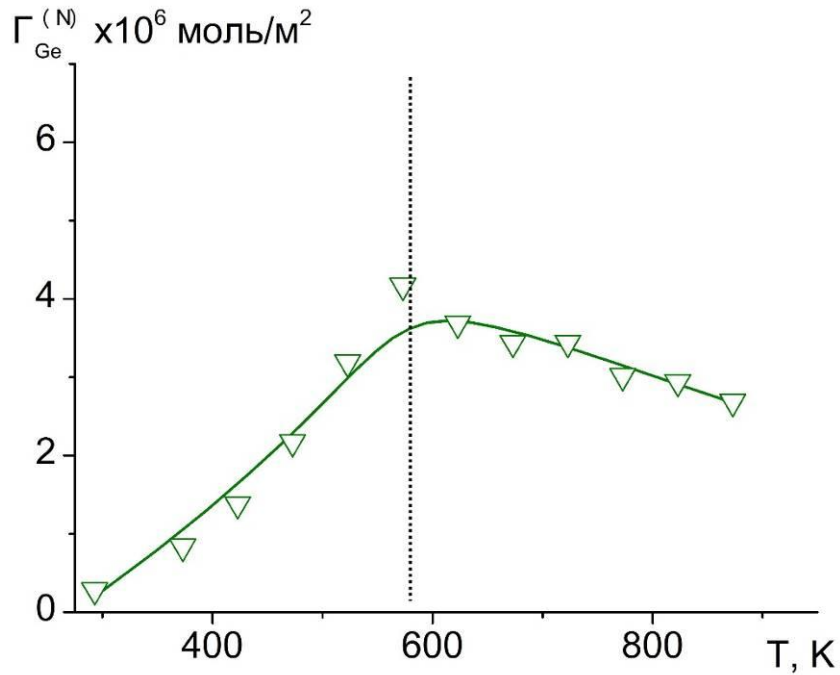


Рис. 4.13. Температурная зависимость адсорбции германия в N-варианте на поверхности сплава (100) Cu – 2 ат. % Ge.

4.3. Нахождение значений термодинамической активности, коэффициента активности и энергии сегрегации компонентов в поверхностном слое медных сплавов по экспериментальным данным, полученным методом ЭОС

Коэффициенты термодинамической активности компонентов сплава на поверхности определяются из выражения

$$f_i^{(\sigma,b)} = \exp\left((1 - x_i^{(\sigma,b)})^2 \cdot \frac{Q_{mix}^{(\sigma,b)}}{RT} \right), \quad (4.25)$$

Число оборванных связей и изменение энергии взаимодействия в поверхностном слое можно учесть с помощью соотношения $Q_{mix}^{\sigma} = Q_{mix}^b \frac{Z^{\sigma}}{Z}$.

Результаты расчетов для систем Cu-Mn, Cu-Al и Cu-Ge приведены на рисунках 4.14-4.16. В случае системы медь-марганец коэффициент активности примеси больше коэффициента активности меди, в то время как для Al и Ge наблюдается обратная ситуация. При этом $f^{(\sigma)}$ основного вещества (меди) практически не меняется и приблизительно равен 1 для всех монокристаллических образцов [132].

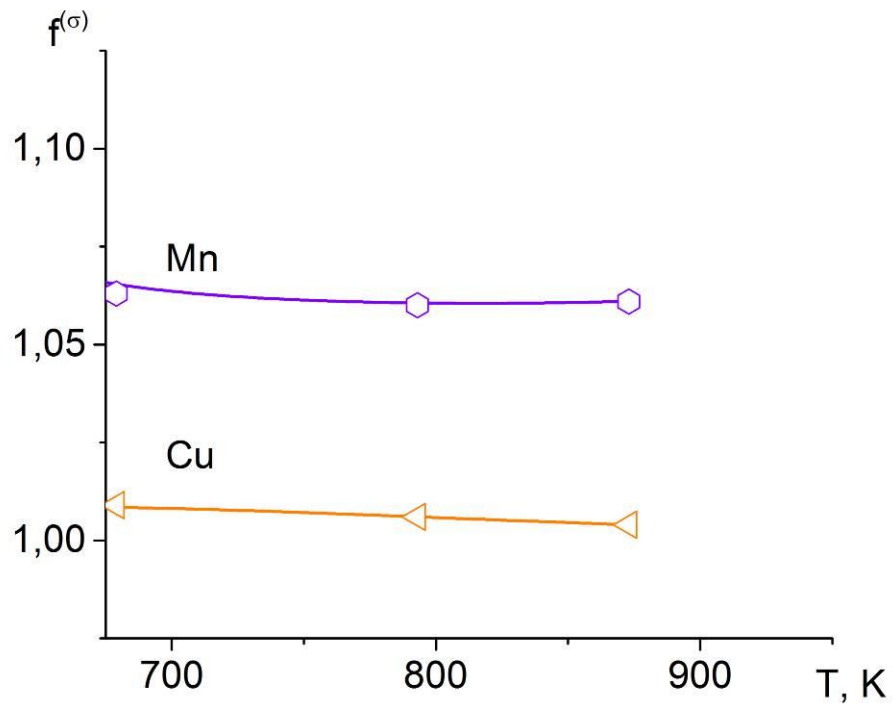


Рис. 4.14. Температурная зависимость коэффициентов активности меди и марганца на поверхности (100) Cu-4 ат. % Mn

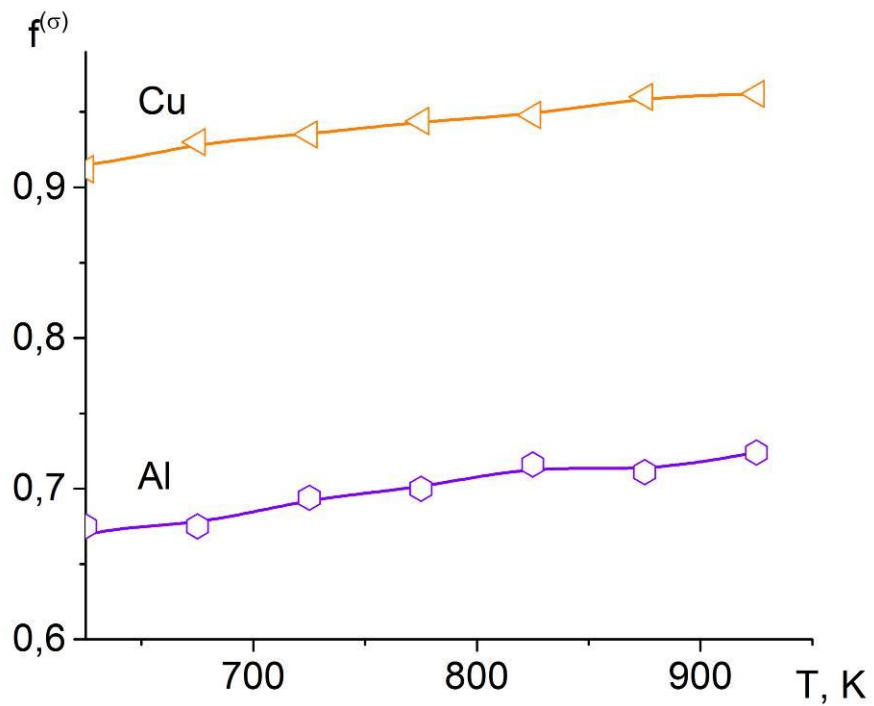


Рис. 4.15. Температурная зависимость коэффициентов активности меди и алюминия на поверхности (111) Cu-10 ат. % Al

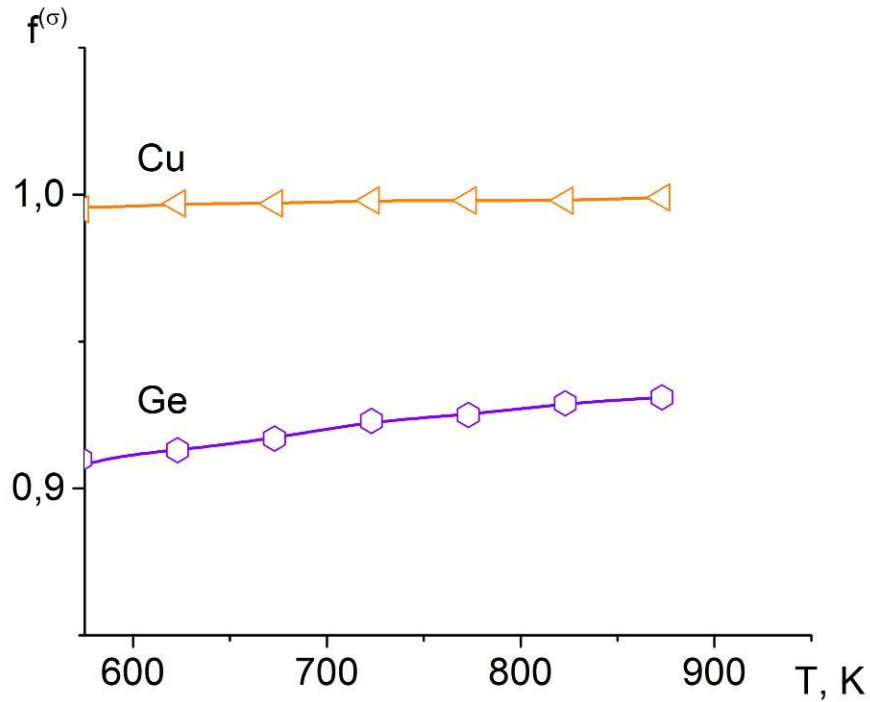


Рис. 4.16. Температурная зависимость коэффициентов активности меди и германия на поверхности (100) Cu-2 ат. % Ge

В случае свободной поверхности твердого раствора состав внешнего атомного слоя в состоянии равновесия связан с объемной концентрацией следующим уравнением

$$\frac{x_1^s}{(1-x_1^s)} = \frac{x_1^b}{(1-x_1^b)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right), \quad (4.26)$$

где $\Delta G_{\text{segr}} = \Delta H_{\text{segr}} - T\Delta S_{\text{segr}}$ - избыточная молярная энергия Гиббса (или энергия сегрегации), ΔH_{segr} и ΔS_{segr} - энтальпия и энтропия сегрегации, соответственно. Из данного выражения легко получить формулу для расчета энергии сегрегации по экспериментальным данным о составе поверхности

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_1^s}{x_1^b} \cdot \frac{1-x_1^b}{1-x_1^s}\right), \quad (4.27)$$

Данные, необходимые для расчета вклада поверхностного натяжения в общую энергию сегрегации, приведены в таблице 4.4. Результаты расчетов энергии сегрегации для трех образцов показаны на рис. 4.17-4.19.

Таблица 4.4.

Данные о поверхностном натяжении чистых металлов
в твердом состоянии

вещество	σ , [Н/м] (Т, К)	$d\sigma/dT$, 10^{-4} [Н/(м*К)]	ω моляр. поперхн., 10^4 [м ² /моль]
Cu	1,79 (1356)	-2,64	3,117
Mn	1,52 (1475)	-2	3,27
Al	1,143 (933)	-1,55	3,929
Ge	0,8 (1210)	-0,8	5,8

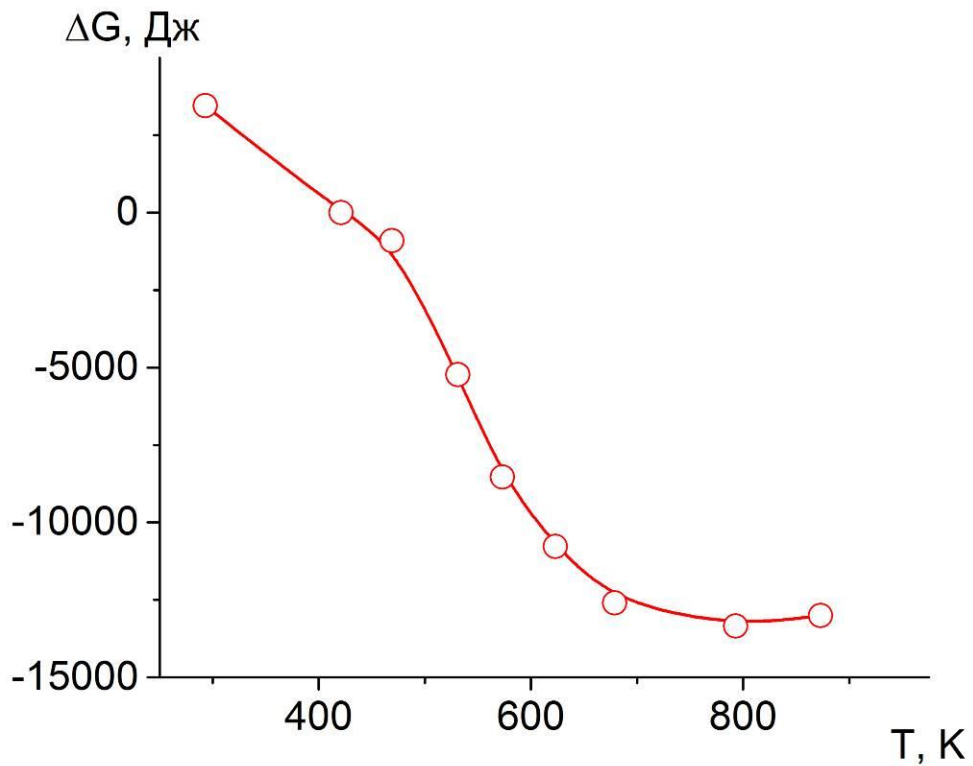


Рис. 4.17. Зависимость энергии сегрегации от температуры монокристалла
(100) Cu-4 ат. % Mn

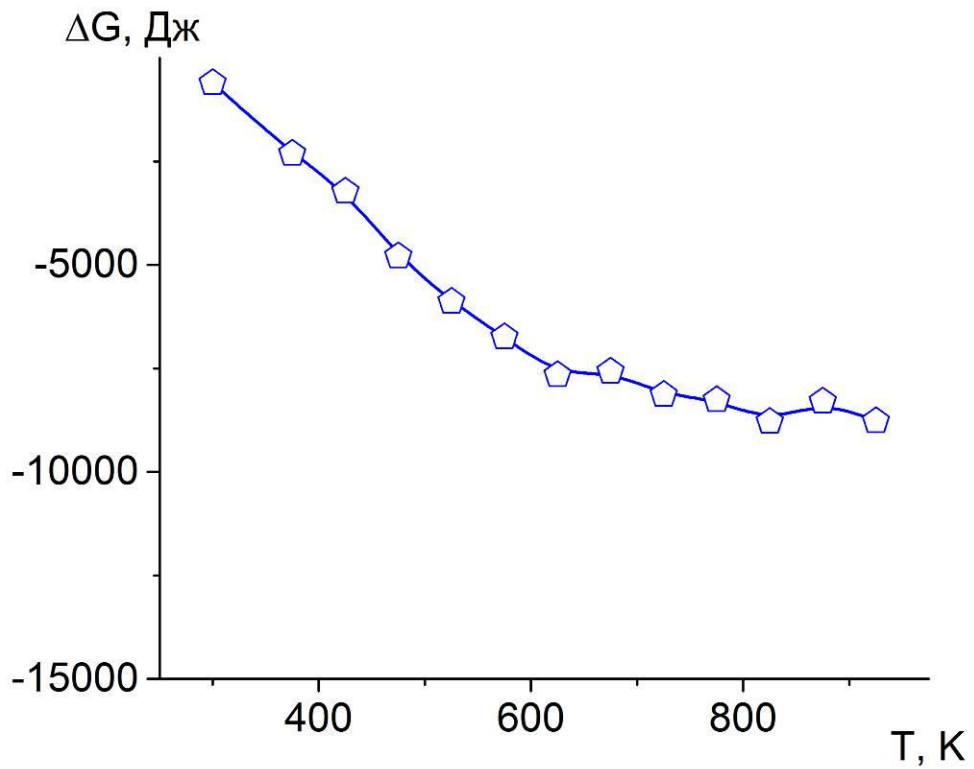


Рис. 4.18. Зависимость энергии сегрегации от температуры монокристалла
(111) Cu-10 ат. % Al

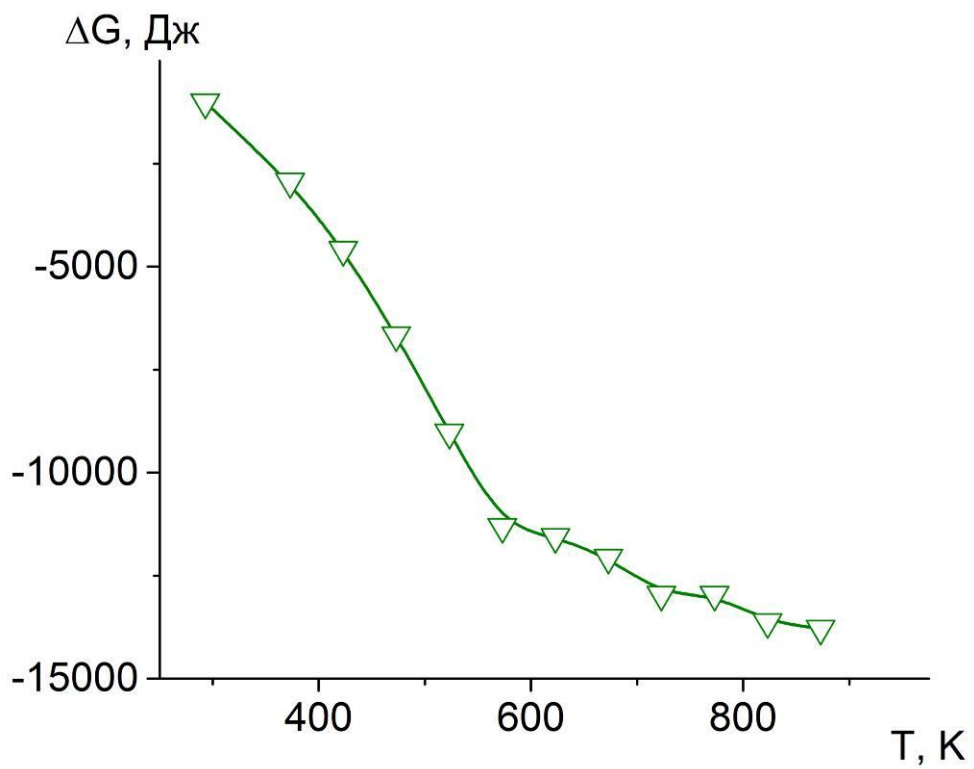


Рис. 4.19. Зависимость энергии сегрегации от температуры монокристалла
(100) Cu-2 ат. % Ge

Как видно из рис. 4.17. энергия сегрегации в системе медь-марганец при комнатной температуре положительна, что вызвано пониженной концентрацией примеси на поверхности вследствие ионного травления. Кроме того, область низких температур, как упоминалось ранее, относится к неравновесному протеканию процесса сегрегации. Система достигает равновесия в точке перегиба на температурной зависимости концентрации (для Cu-4 ат. % Mn эта температура равна 675 К). В равновесной области $\Delta G \approx -13$ кДж и практически не изменяется. Похожее поведение зависимости $\Delta G (T)$ наблюдается и для остальных образцов: для Cu-Al при $T > 625$ К $\Delta G \approx -8,2$ кДж, а для Cu-Ge при температурах выше 575 К энергия сегрегации ≈ -12 кДж.

4.4. Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения, температуры Дебая и среднеквадратичных смещений атомов на поверхности медных сплавов в твердом состоянии по данным ДМЭ

4.4.1. Температура Дебая и СКС поверхности (100) Cu-4 ат. % Mn

Расчет температуры Дебая и среднеквадратичных смещений атомов проводился с помощью выражений (4.16)-(4.19). После измерения интенсивности дифракционных картин от поверхности (100) Cu-4 ат. % Mn при различных температурах были построены графики Дебая-Валлера. Расчеты проводились для двух состояний поверхности – нагрев после ионно-аргонного распыления (неравновесное состояние - рис. 4.20) и охлаждение после высокотемпературного отжига (равновесное состояние - рис. 4.21) [133].

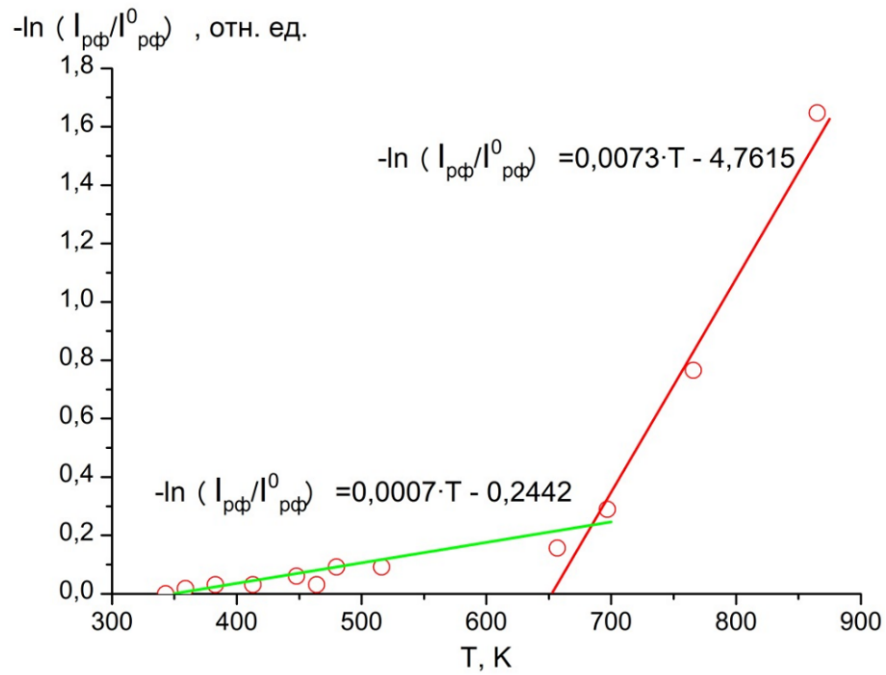


Рис. 4.20. График Дебая-Валлера для зеркального рефлекса, полученный в процессе нагрева образца (100) Cu-4 ат. % Mn.

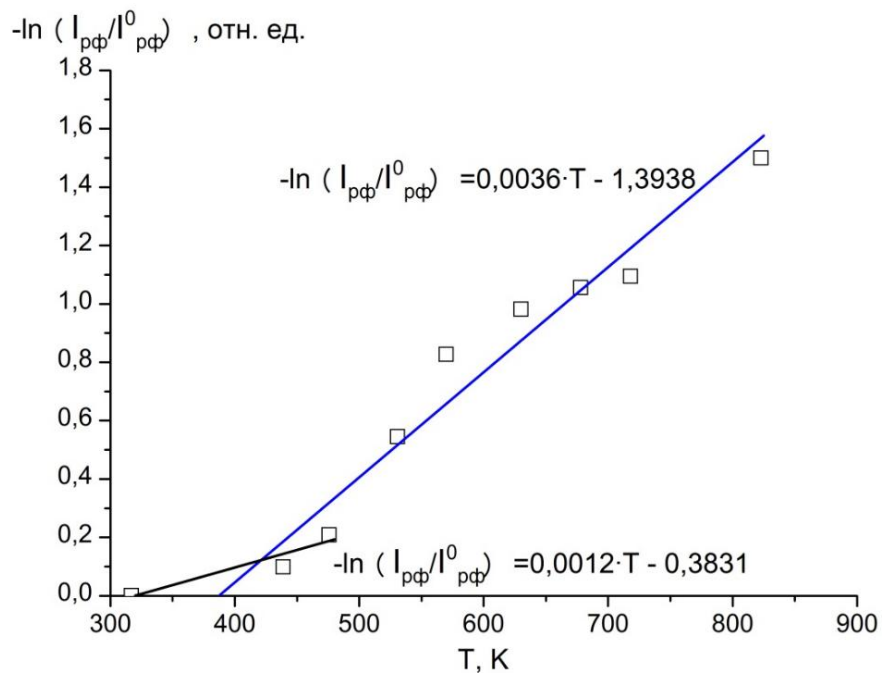


Рис. 4.21. График Дебая-Валлера для зеркального рефлекса, полученный в процессе охлаждения образца (100) Cu-4 ат. % Mn.

После распыления поверхность обеднена марганцем и имеет высокую степень дефектности, а после отжига в результате сегрегации поверхность

обогащена марганцем, и кроме того имеет меньшую концентрацию радиационных дефектов. Результаты расчетов приведены в таблице 4.5.

Как видно из рисунка 4.20 экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию в области температур 300...650 К. При более высоких температурах наблюдается отклонение экспериментальной зависимости от прямой, что свидетельствует о неприменимости в этом случае теории Дебая – Валлера. Причинами этого могут быть ангармонизм колебаний поверхностных атомов и эффекты, связанные с сегрегацией.

Таблица 4.5.

Динамические характеристики поверхности сплава (100) Cu-4 ат. % Mn для равновесного и неравновесного состояний

Нагрев			Охлаждение после отжига		
T, K	θ_{\perp}^s, K	$\overline{U_{\perp}^2}_{cp}, 10^{-22}$	T, K	θ_{\perp}^s, K	$\overline{U_{\perp}^2}_{cp}, 10^{-22}$
343-697	207	1,6	317-476	158	2,75
675-865	64	16,8	439-823	91	8,3

Из таблицы видно, что сегрегация Mn влияет на температуру Дебая θ_{\perp}^s и среднеквадратичные колебания атомов $\overline{U_{\perp}^2}$ поверхности (индекс \perp соответствует нормали к поверхности), вычисленные из температурной зависимости интенсивности брэгговского рефлекса (00) первого порядка. Поверхность, обогащенная Mn, характеризуется (по сравнению с распыленной) более низкой величиной θ_{\perp}^s , и соответственно, большими значениями $\overline{U_{\perp}^2}$. Это означает, что в результате сегрегации взаимодействие поверхностных атомов с решеткой ослабляется.

4.4.2. Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения

Для расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения можно использовать формулу (4.21), причем для расчета $(v/v')^2$ необходимо измерить интенсивность рефлекса при двух разных температурах и энергиях первичного пучка. В данной работе были выбраны температуры $T_1 = 300$ К и $T_2 = 865$ К и энергии первичного пучка $E_p' = 70$ эВ и $E_p = 170$ эВ. Полученные при данных условиях интенсивности приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6.

Интенсивности (в относительных единицах) зеркального рефлекса (00) образца(100) Cu-4 ат. % Mn

$I(T, E_p)$	$E_p' = 70$ эВ	$E_p = 170$ эВ
$T_1 = 300$ К	28,9	22,5
$T_2 = 865$ К	5,4	7

Из полученных данных легко рассчитать отношение $(v/v')^2 = 3,151$ и коэффициент $d\sigma/dT$, который получился равным $-2,055 \times 10^{-4}$ Н/(м·К), что близко к значению для чистого марганца (-2×10^{-4} Н/(м·К)).

4.5. Электронная плотность на поверхности бинарных сплавов на основе меди по данным СХПЭЭ

В модели свободного электронного газа энергия объемного плазмона E_b связана с электронной концентрацией N_v выражением [134]

$$N_v = \frac{E_b^2 m_e \cdot \varepsilon_0}{e^2 \cdot \hbar^2} \quad (4.28)$$

где ω_b - частота плазменных колебаний, e и m_e – заряд и масса электрона, ε_0 – электрическая постоянная. Из формулы (4.28), зная молярную массу (M) и плотность веществ (ρ) можно рассчитать количество валентных электронов на атом (где N_A - число Авогадро)

$$n_e = \frac{E_b^2 m_e \cdot \varepsilon_0 \cdot M}{e^2 \cdot \hbar^2 \cdot \rho \cdot N_A} \quad (4.29)$$

Измеренная экспериментально энергия объемного плазмона *Cu* лежит в интервале 18,0...19,5 эВ, что соответствует примерно 3 эл./ат. [85]. Экспериментально измеренные потери энергии на возбуждение объемного плазмона *Mn* составляют 21,0...21,3 эВ, что соответствует примерно 4 эл./ат. [87]. На рис. 4.22 и 4.23 приведены зависимости электронной плотности (в расчете на атом) поверхности сплава медь-марганец в зависимости от температуры отжига и энергии первичных электронов [135,136].

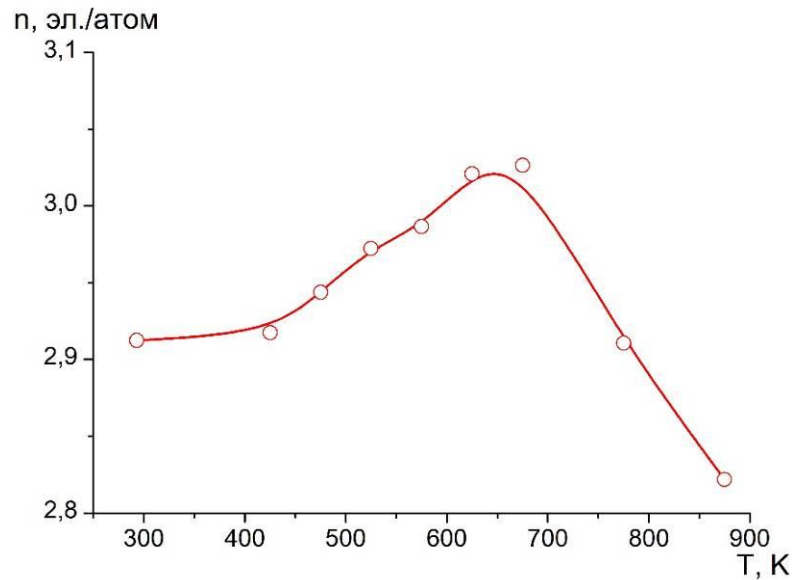


Рис. 4.22. Зависимость электронной плотности (электрон/атом) на поверхности сплава (100) Cu-4 ат. % Mn от температуры отжига

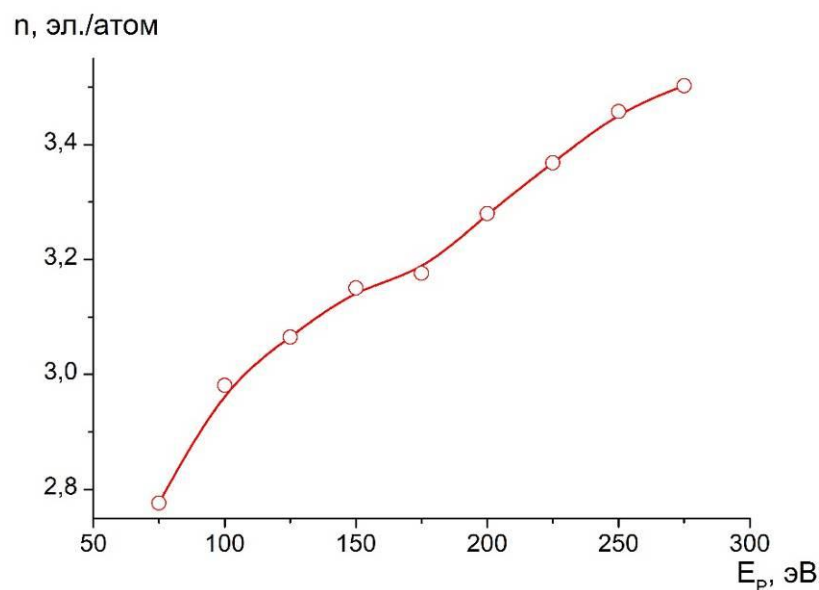


Рис. 4.23. Зависимость электронной плотности (электрон/атом) на поверхности сплава (100) Cu-4 ат. % Mn от энергии первичного пучка.

Как видно из температурной зависимости, электронная плотность явно коррелирует с концентрацией марганца на поверхности. То есть с ростом концентрации марганца растет электронная плотность, что объясняется разностью количества электронов на атом для меди и марганца.

Из энергетической зависимости видно, что с ростом глубины зондирования электронная плотность растет. Это можно объяснить неравномерным распределением марганца по глубине (на втором монослое его концентрация выше, чем на первом).

Расчет электронной плотности проводился и для монокристалла меди. На поверхности (111) Cu после сегрегации серы значение электронной плотности равно 4,9 эл./молек. или 1,63 эл./ат., что близко к теоретическим значениям для Cu_2S (4 эл./молек. и 1,33 эл./ат.) или 4,6 эл./молек. и 1,53 эл./ат. при расчете для $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (теоретические значения: 3,8 эл./молек. и 1,36 эл./ат.). Различия между рассчитанными и теоретическими данными объясняются тем, что ретикулярная плотность на грани (111) всегда выше, чем в объеме.

4.6. Выводы по главе 4

1. Разработан программный комплекс для расчета поверхностного натяжения по данным о составе поверхности, полученным из спектров ЭОС. В программе реализованы возможности использования базы данных с табличными значениями, сохранения и загрузки результатов расчета, построения графиков зависимостей состава и поверхностного натяжения от температуры и их сохранение в файл.
2. Разработан программный комплекс для расчета параметров диффузии по двум зависимостям состава поверхности от времени отжига при различных температурах.
3. Разработан программный комплекс, позволяющий строить профили дифракционных рефлексов и измерять интенсивность, уровень фона и ширину на полувысоте.
4. Разработан программный комплекс, позволяющий рассчитывать температуру Дебая и СКС по зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от температуры отжига образца.
5. Разработана и реализована программа для расчета $d\sigma/dT$ по данным ДМЭ. Программа позволяет проводить расчет и по значениям температуры Дебая для поверхности и объема образца
6. Поверхностное натяжение разбавленных твердых растворов, рассчитанное по данным ЭОС, коррелирует с поверхностной концентрацией добавки, однако влияние сегрегации на σ невелико. При этом преимущественное взаимодействие разнородных атомов отражает тенденцию к упорядочению (Cu-Ge и Cu-Al, отрицательная теплота смешения) и приводит к отрицательному отклонению от идеальности, а предпочтительное взаимодействие однородных атомов соответствует тенденции к расслоению (Cu-Mn, положительная теплота смешения) и положительному отклонению от идеальности.

7. Из полученных данных рассчитаны характеристическая дебаевская температура и среднеквадратичные смещения атомов. Поверхность, обогащенная Mn, характеризуется (по сравнению с распыленной) более низкой величиной температуры Дебая и, соответственно, большими значениями $\overline{U_{\perp}^2}$. Это означает, что в результате сегрегации взаимодействие поверхностных атомов с решеткой ослабляется.
8. По дифракционным картинам в интервале температур $T = 300 \dots 865$ К для поверхности грани (100) Cu-Mn получено значение $d\sigma/dT = -2,055 \times 10^{-4}$ Дж/(м²·К).
9. Для монокристалла Cu-Mn выявлено, что поверхностная сегрегация приводит к немонотонному изменению электронной плотности, которая коррелирует с составом поверхности. Электронная концентрация растет с глубиной зондирования.
10. В монокристаллической меди после отжига и сегрегации серы число электронов на атом, рассчитанное по энергии плазмонного пика новой фазы в модели свободных электронов (по формуле Ленгмюра), составило $e/a \approx 1,63$ эл./ат., что близко к числу валентных электронов сульфида меди (Cu₂S) в расчете на 1 атом (1,33 эл./ат.).

5. Общие выводы

1. Проведено комплексное исследование методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ поверхности монокристаллических и поликристаллических образцов медных сплавов в диапазоне температур от комнатной до ≈ 900 К.

2. Выявлено, что концентрация марганца при нагреве растет и достигает максимума при температуре 675 К, дальнейший нагрев понижает содержание Mn на поверхности до $\theta_{Mn} \approx 0,2$ для (100) Cu–4 ат. % Mn и $\theta_{Mn} \approx 0,45$ для Cu–22,5 ат.% Mn. Температурные зависимости спектров ХПЭЭ для (100) Cu – 4 ат. % Mn и Cu – 22,5 ат.% Mn также имеют особенности в интервале $T \sim 650 \dots 750$ К, включающем температуру атомного разупорядочения в объеме сплава $T_k \approx 675$ К.

3. Дифракционные исследования монокристалла Cu-Mn показали, что сплав после ионного травления имеет нереконструированную поверхность со структурой (100)-(1×1). Уровень обогащения Mn, полученный в результате отжига, недостаточен для реконструкции поверхности и формирования сверхструктуры. При этом атомная структура поверхности изменяется – дифракционные рефлексы сужаются, а их интенсивность падает, что свидетельствует об изменении атомной структуры поверхности.

4. Установлено, что при нагреве поверхность монокристаллов (111) Cu – 2 ат.% Ge и (111) Cu – 10 ат.% Al обогащается атомами добавки и достигает максимальной концентрации при определенной температуре ($\theta_{Ge} \approx 0,18$ при $T=575$ К для Cu-Ge и $\theta_{Al} \approx 0,18$ при $T=575$ К для Cu-Al). Дальнейший нагрев приводит к понижению концентрации примеси на поверхности. На температурной зависимости состава поверхности можно выделить области неравновесной (низкие температуры) и равновесной сегрегации (высокие температуры)

5. Исследование сегрегации серы на монокристалле меди показало, что нагрев (111) Cu приводит к обогащению поверхности примесной серой, причем

при $T > 675$ К избыточная сера упорядочивается с образованием сверхструктуры $\text{Cu}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-S}$. При этом формируется двумерный сульфид меди со стехиометрией Cu_xS , где $x \approx 2$. При исследовании кинетики ($T = 825$ К) обнаружено, что химическое взаимодействие Cu-S и формирование спектра ХПЭЭ, характерного для фазы Cu_2S , резко ускоряется при времени выдержки $t \sim 17$ мин., когда на поверхности (111) Cu содержание серы достигает ≈ 12 ат. %. Зависимость состава от температуры отжига для поликристалла меди имеет схожее поведение. Сегрегация серы наблюдается уже с 500 К, а при максимальных температурах отжига концентрация серы близка к стехиометрической для сульфида меди (0,33 МС).

6. Разработан ряд программных модулей для автоматизации расчетов параметров поверхности по данным ЭОС и ДМЭ, в частности: программа для расчета поверхностного натяжения по данным о составе поверхности, полученным из спектров ЭОС, программа для расчета параметров диффузии по двум зависимостям $x(t)$, программа для построения профилей дифракционных рефлексов и измерения их параметров, программа расчета температуры Дебая и СКС по зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от температуры отжига образца, программа для счета $d\sigma/dT$ по данным ДМЭ. В разработанных программных модулях реализованы возможности использования базы данных с табличными значениями, сохранения и загрузки результатов расчета, построения графиков с рассчитанными зависимостями и их сохранение в файл.

7. Поверхностное натяжение разбавленных твердых растворов, рассчитанное по данным ЭОС, коррелирует с поверхностной концентрацией добавки, при этом преимущественное взаимодействие разнородных атомов отражает тенденцию к упорядочению (для Cu-Ge и Cu-Al теплота смешения имеет отрицательное значение), а предпочтительное взаимодействие однородных атомов соответствует тенденции к расслоению (Cu-Mn , положительная теплота смешения).

8. По данным ДМЭ рассчитаны динамические характеристики для равновесного и неравновесного состояния поверхности: характеристическая дебаевская температура и среднеквадратичные смещения атомов. Поверхность, обогащенная Mn, характеризуется (по сравнению с распыленной) более низкой величиной температуры Дебая и, соответственно, большими значениями $\overline{U_{\perp}^2}$. Это означает, что в результате сегрегации взаимодействие поверхностных атомов с решеткой ослабляется. Кроме того, рассчитано значение $d\sigma/dT$ для (100) Cu-Mn, которое составило $-2,055 \times 10^{-4}$ Дж/(м²·К).

Литература

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / Л.: Химия, 1967, 340 с.
2. Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера / М.: Наука, 1966, 1287 с.
3. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей / Санкт Петербург – Москва – Краснодар, 2013, 240 с.
4. Гусев В.А., Богач Н.В. Эффективность геттерирующих слоев при произвольных концентрациях быстродиффундирующих примесей в кремниевых подложках" // Микроэлектроника, 1990, Т. 19, Вып. 4, С. 374 - 379.
5. Lejcek P. Grain Boundary Segregation in Metals / Springer Series in Materials Science, 2010, 136 p.
6. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавдиненко Н.А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / Киев: Наукова думка, 1990, 200 с.
7. Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Химия поверхности алмаза / Киев: Наукова думка, 1990.
8. Нанонаука и нанотехнологии: энциклопедия систем жизнеобеспечения / гл. со-ред.: Осама О. Аваделькерим (США), Чунь-ли Бай (КНР), С.П. Капица (Россия). М.: ЮНЕСКО, 2009, 992 с.
9. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / М.: Гостехиздат, 1957 – 491 с..
10. Задумкин С.Н. // Журнал неорганической химии – 1960 – Т. 5 – № 8 – С. 1892.
11. Корольков А.М. // Известия АН СССР, отделение технических наук – 1956 – № 2 – С. 35.
12. Rehbinder P.A. // Z. Phys. Chem., 1924 – № 111 – P. 447.
13. Жуховицкий А.А. // Журнал физической химии – 1943 – № 17 – С. 113.

14. Abraham F.F., Tsai Nan-Hsiung, Pound G.M. Bond and strain energy effects in surface segregation: An atomic calculation // *Surface Science* – 1979 – № 83 – P. 406-422.
15. Попель С.И. Теория металлургических процессов / М.: Металлургия, 1986. - 468 с.
16. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия / М.: Металлургия, 1987. - 688 с.
17. Miedema A.R. Surface segregation in alloys of transition metals // *Z. Metallkunde* – 1978. – V. 69. – № 7. – P. 455-461.
18. Kumar V. Segregation in alloy surfaces // *Surface Science* – 1979 – V. 84 – P. 231.
19. Шебзухов А. А., Карачаев А. М. Сегрегация, избыточное напряжение и адгезия на границе многокомпонентных конденсированных фаз. // *Поверхность, физика, химия, механика* – 1984 – № 5. – С. 58–67.
20. O.M. Lovvik Surface segregation in palladium based alloys from density-functional calculations / O.M. Lovvik // *Surface Science*. - 2005. - V. 583. - P. 100-106
21. Yao Guo Theoretical Investigation on Structural and Electronic Properties of InN Growth on Ce- Stabilized Zirconia (111) Substrates / Yao Guo, Taixuan Jia, Chengbo Li, Yongsheng Niu, Shaogang Hoi, Shuanjiang Liu // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2016. P.1-7.
22. Yanlin Yu. Wei Xiao, Jianwei Wang, Ligcn Wang First-Principles Study of Mo Segregation in MoNi (111): Effects of Chemisorbed Atomic Oxygen // *Materials* 2016. 9. P. 1-10.
23. A. Benali Density functional study of copper segregation in aluminum / A. Benali, C. Lacaze-Dufaure, J. Morillo // *Surface Science*. - 2011. - V. 605. - P. 341-350.
24. Ho-Cheng Tsai Density Functional Theory Study of Pt₃M Alloy Surface Segregation with Adsorbed O/OH and Pt₃O_s as Catalysts for Oxygen Reduction Reaction / Ho-Cheng Tsai, Ted H. Yu, Yao Sha, Boris V. Merinov, Pu-Wei Wu,

- San-Yuan Chen, William A. Goddard // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118, P. 26703-26712.
25. Jonathan Li Surface segregation phenomena on extended and nanoparticle surfaces of Cu-Au alloys / Jonathan Li, Guofeng Wang, Guangwen Zhou // *Surface Science*. 2016.V. 649. P. 39- 45.
26. Curley B.C., Rossi G., Ferrando R., Johnston R.L. Theoretical study of structure and segregation in 38-atom Ag-Au nanoalloys // *Eur. Phys. J.* 2007. D 43, P. 53-56.
27. A. Lopes Ordering and surface segregation in $\text{Co}_{1-c}\text{Pt}_c$ nanoparticles: A theoretical study from surface alloys to nanoalloys / A. Lopes, G. Treglia, C. Mottet // *Physical review B*. 2015. V.-91, P. 035407.
28. G. Bozzolo Surface Segregation in Multicomponent Systems: Modeling of Surface Alloys and Alloy Surfaces / G. Bozzolo, J. Ferrante, R. D. Noebe, Brian Good, F. S. Honey, P. Abel // *Computational Materials Science*. 1999. - V. 15. - P. 169-195.
29. D. E. Castillo Modeling of Surface Segregation for Binary Alloys in Vacuum and Gas Environments Applied to Pd-alloys / D. E. Castillo // Faculty Mechanical, Maritime and Materials Engineering Department of Materials Science and Engineering. 2013
30. Zhen Deng Indium segregation measured in InGaN quantum well layer / Zhen Deng, Yang Jiang, Wenxin Wang, Liwen Cheng, Wei Li, Wei Lu, Haiqiang Jia, Wuming Liu, Junming Zhou, Hong Chen // *Scientific reports*. 2014. - V. 4. - P. 6734.
31. M. Polak The interplay of surface segregation and atomic order in alloys / M. Polak, L. Rubinovich // *Surface Science Reports*. 2000. – V. 38. – P. 127-194
32. А.А. Шебзухов Расчет характеристик поверхностного слоя на границе бинарный металлический раствор – вакуум электронно статистическим методом / А.А. Шебзухов // *Физика межфазных явлений, Нальчик, КБГУ – 1976. – С. 26 – 41.*

33. Ed. B. Bokstein Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation / Ed. B. Bokstein, N. Balandina. // Switzerland: Scitec Publications Ltd. 1998. – 276 P., Ed. B. Bokstein Diffusion in Solids. Past, Present and Future / Ed. B. Bokstein and B. Straumal // Switzerland: Scitec Publications Ltd. 2006. – 298 P.
34. Ю.К. Машков Физические методы анализа материалов: Учеб. Пособие / Ю.К. Машков, К.Н. Полещенко, А.Л. Агафонов, М.Ю. Байбарацкая. - Омск: Изд-во СибАДИ, 2003.- 111 с.
35. T.M. Buck Alloy Surface Behavior: Experimental Methods and Results / T.M. Buck // Structural and Phase Stability of Alloys New York: Springer Science and Business Media, LLC. - 1992. – 268p.
36. К.В. Яцко Сегрегация мышьяка и GeAs преципитация в in-situ имплантированных мышьяком слоях $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ сплава / К.В. Яцко, Дж. Л. Хансен, А.Н. Ларсен // 7-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» Минск. – 2007. – С. 271 – 273.
37. Zhenghua An Oxygen segregation and Ge diffusion in annealed oxygen ion-implanted relaxed SiGe/Si heterostructures / Zhenghua An, Miao Zhang, Ricky K. Y. Fu, Paul K. Chu, Chenglu Lin // Journal of Electronic Materials 2004 – V. 33. – № 3. – P. 207– 212.
38. М.В. Кузнецов Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция поверхностных наноразмерных структур NbO/Nb(110) / М.В. Кузнецов, А.С. Разинкин, Е.В. Шалаева // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. № 3. – С. 536 - 543.
39. Протопопов О. Д. Исследование сегрегации серы на поверхности Cu(111) методами ДМЭ и ЭОС / Протопопов О. Д., Руденко А. И., Кузьмин Ю. А. // Поверхность. Физ., химия, мех.. – 1991. - N 3. – С. 151-154.
40. Kothari R. The effect of cold work on surface segregation of sulfur on oxygen-free high conductivity copper / Kothari R., Vook R. W. // Wear. – 1992. – V. 157. – № 1. – P. 65-79.

41. Ruan L. Scanning tunneling microscopy study of the interaction of S with the Cu(111) surface / Ruan L., Stensgaard I., Besenbacher F. // *Ultramicroscopy* 1992. – V. 42 – P. 498-504.
42. Domange J.L. Structure et conditions de formation de la couche d'adsorption du soufre sur le cuivre / Domange J.L., Oudar J. // *Surf. Sci.* – 1968. – V. 11. – P. 124.
43. Prince N.P. A SEXAFS and X-ray standing wave study of the Cu(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19°-S surface: Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate registry / Prince N.P., Seymour D.W., Ashwin M.J., Mc-Conville C.F., Woodruff D.P., Jones R.G. // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 230. – P. 13.
44. Kitajima Y. Surface EXAFS study of ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19.1° S/Cu(111) / Kitajima Y., Yokoyama T., Takata Y., Yoshiki M., Ohta T., Funabashi M., Kuroda H. // *Phys. Scripta.* – 1990. – V. 41. – P. 958.
45. Wahlström E. Low-temperature structure of S/Cu (111) / Wahlström E., Ekvall I., Kihlgren T., Olin H., Lindgren S., Walldén L. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. № 15. – P. 5406-1-5406-7.
46. Katayama Itsuo Evidence for solute segregation on Cu-Mn alloy surfaces studied by low-energy ion scattering / Katayama Itsuo, Oura Kenjiro, Shoji Fumiya, Hanawa Teruo // *Phys. Rev.* - 1988 – V. 38, P. 2188 – 2191.
47. Ross Ch. Structure, growth, and magnetism of Mn on Cu(110) / Ross Ch., Schirmer B., Wuttig M., Gauthier Y., Bihlmayer G., Blügel S. // *Phys. Rev.* – 1998.- V. 57, - P. 2607 – 2620.
48. Schneider J. STM measurements on alloy formation during submonolayer growth of Mn on Cu(111) / Schneider J., Rosenhahn A., Wandelt K. // *Applied Surf. Sci.* – 1999. – V. 142. – Issues 1-4. – P. 68-74.
49. Flores T. Atomic mechanisms of the formation of an ordered surface alloy: an STM investigation of Mn/Cu (100) / Flores T., Junghans S., Wuttig M. // *Surf Sci.* – 1997. – V. 371. – Issue 1, – P. 14-29.

50. Hegde M. S. A study of surface segregation and oxidation of Cu-Mn alloys by X-ray photoelectron and Auger spectroscopy / Hegde M. S., Sampath Kumar T.S., Mallya R.M. // *Applications of Surface Science*. - 1983. – V. 17. – P. 97 – 106.
51. Newman R. C. Surface segregation in a Cu-Mn alloy / Newman R. C., Burstein G. T. // *Scripta metallurgica* – 1979. – V. – 13. – P. 1183-1186.
52. Д.В. Сурин Исследование химического состава и атомной структуры поверхности медно-марганцевого сплава после модификации ионами кислорода / Д.В. Сурин, В.Л. Воробьев, Ф.Г. Гильмутдинов, В.В. Мухгалин, О.Р. Бакиева, А.А. Колотов, В.М. Ветошкин // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. - № 4. – С. 74-79.
53. R.J. Baird The structure of the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ superlattice phase on (111) α -Cu-16 at% Al; a LEED intensity analysis / R.J. Baird, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai // *Surface Science*. – 1986. – V. 165. – P. 345-354.
54. Yinghui Yu Surface segregation of aluminum atoms on Cu-9 at.% Al(111) studied by Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction / Yinghui Yu, Keisuke Sagisaka, Daisuke Fujita // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603. – P. 723 – 726.
55. Napetschnig E. Ultrathin alumina film on Cu – 9 at. % Al (111) / E. Napetschnig, M. Schmid, P. Varga // *Surf. Sci.* – 2008. – V. 602. – P. 1750 – 1756.
56. K.D. Childs Handbook of Auger Electron Spectroscopy / K.D. Childs, B.A. Carlson, L.A. Lavanier, J.F. Moulder, D.F. Paul, W.F. Stickle, D.G. Waston // *Physical Electronics Inc.* – Minnesota. – 1995.
57. Sampath Kumar T.S. XPS and XAES studies of surface segregation of Cu-Ge alloy / Sampath Kumar T.S., Hegde M.S. // *Surface Sci.* - 1985. - 150. - P. 123-129.
58. Bansil A. An angle-resolved photoemission study of $\text{Cu}_{96}\text{Ge}_4$ and $\text{Cu}_{89}\text{Ge}_{11}$ single crystals / Bansil A., Rao R.S., Prasad R., Asonen H., Pessa M. // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1984. – 14. - P. 273-279.

59. Nath P. Electrical resistivity and thermoelectric power of copper-germanium films / Nath P., Chopra K. // *Thin Solid Films*. - 1979. – V. 58. - № 2. - P. 339-343.
60. Becht J.G.M. The solid state diffusion reaction of copper with germanium; a comparison between silicon and germanium / Becht J.G.M., Van Loo F.J.J., Metselaar R. // *Reactivity of Solids* – 1988. - V. 6. - № 1. – P. 61-73.
61. Hong S.Q. Phase formation in Cu-Si and Cu-Ge / Hong S.Q., Comrie C.M., Russell S.W. and Mayer J.W. // *J. Appl. Physics*. - 1991. – V. 70. - № 1. – P. 3655-3660.
62. Wang Z. Kinetics of thin-film reactions of Cu/a-Ge bilayers / Wang Z., Ramanath G., Allen L. H., Rockett A., Doyle J.P., Svensson B.G. // *J. Appl. Physics*. 1997. – V. 82. № 7. – P. 3281 3286.
63. Журтов З.М. Ориентационная зависимость поверхностной сегрегации монокристалла α -Cu–14 ат. % Al / Журтов З.М., Шебзухов А. А. // *Физико-химия межфазных явлений*. – Нальчик: КБГУ, 1986. - С. 73–79.
64. А.с. 1445390 СССР: МКИЗ G 01 N 23/227. Спектрометр оже-электронов: / З.М. Журтов, А. А. Афицинский (СССР) Б.И. – 1988, Бюл. № 44. – 4 с.: ил
65. Журтов З. М. Электронная спектроскопия и атомная структура поверхности моно- и поликристаллических сплавов Cu - Al и W - Mo // дисс. канд. физ.-мат. наук, Нальчик, 1991, 166 с.
66. Митягин А.Ю. Электронный оже-спектрометр, совмещенный с системой дифракции электронов низкой энергии / Митягин А.Ю., Черевацкий Н.Я., Александров А.Л., Баландин Г.Д., Корольков Н.С. // *Приборы и техника эксперимента*. – 1972. – № 1. – С. 187–190.
67. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности. / Вудраф Д., Делчар Т. - М.: Мир – 1989.
68. Дриц Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / Дриц Е., Бочвар Н.Р., Гучей Л.С - М.: Наука. – 1979.

69. Соколовская Е. М. Термодинамическое исследование системы медь-марганец / Соколовская Е. М., Григорьев А. Т., Смирнова Е. М. // ЖФХ. – 1962. – V. 7. – P. 2636-2638.
70. Хансен М. Структура двойных сплавов: пер. с англ. / Хансен М., Андерко К., под ред. Новикова И. И., Рогельберга И. Л. - М.: Металлургия. - 1979. - 637с.
71. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов: пер. с англ. / Эллиот Р. П., под ред. И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга, М.: Металлургия, 1970, Т. 1 - 448 С., Т.2 - 445 С.
72. Тегард В. Электролитическое и химическое полирование металлов: Пер. с англ. / Тегард В., под ред. П. В. Щиголева. – Л.: Изд-во иностр. лит. - 1957.
73. Д. Бриггс Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ. / Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. – М.: Мир. - 1987.
74. Сергеев И. Н. Исследование методом СХПЭЭ электронных свойств интерметаллидов на поверхности монокристаллов Cu–Ge / Сергеев И. Н., Шебзухов А. А. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. V Международная конференция. Кисловодск - Ставрополь: СевКавГТУ. - 2005. - С. 318–319.
75. Ichimura S. Backscattering correction for quantitative Auger analysis: I. Monte Carlo calculations of backscattering factors for standard materials / Ichimura S., Shimizu R. // Surface Sci. – 1981. V. 112. № 3. – P. 386 408.
76. Физические величины: Справочник под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат - 1991.
77. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. Пер. с англ., М.: Мир, 1979. 232 с.
78. Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. / Лифшиц В.Г. - М.: Наука – 1985. - 200 с.
79. Yoon Ch. Phase transitions and modulated structures in ordered Cu-Mn alloys / Yoon Ch. // Bull. Korean Chem. Soc. – 1993. - V. – 14. №2. – P.- 297.

80. Макаева Л. М., Молоканов О. А., Сергеев И. Н., Шебзухов А. А. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VIII Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 127, (2008).
81. И. Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов «Температурная зависимость движущих сил поверхностной сегрегации в сплавах Cu–Ge и Cu–Mn» // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, № 5, с. 61–67.
82. Подгорный Г.К., Бжихатлов К.Ч. Создание сверхтонких функциональных нанослоёв методом межфазной сегрегации для использования в производстве приборов и изделий микро- и нанoeлектроники // Материалы VI Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты студентов, аспирантов и молодых ученых» - Нальчик, 2016 – 334 с., С. 19-23.
83. И. Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов, А. А. Шебзухов «Состав и электронные свойства двумерных сплавов Cu-Mn, полученных методом поверхностной сегрегации» // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды IX Международной конференции. – Астрахань: Астраханский государственный университет, Издательский дом «Астраханский университет», 2012. – 564 с. С. 489-497.
84. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов «Состав и термодинамические характеристики поверхности сплавов Cu-Mn» // 15-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» - ОМА-15, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 13-18 сентября 2012г. Труды симпозиума. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – 372 с. С. 357-360.
85. Peters B.F. A vapor pressure study of the alloys of manganese with copper / Peters B.F., Wiles D.R. // Canadian J. Chem., 1963. - V. 41. - № 10. - P. 2591- - 2599.

86. Васильев М. А. Формирование плазмонов в спектрах вторично-электронной эмиссии при низкоэнергетическом облучении электронами поверхности сплава Pt₈₀Co₂₀(111) / Васильев М. А., Тиньков В. А., Червонный С. В. // Успехи физ. мет. – 2006. - Т. 7. - С. 41—52.
87. Abe Y. AES and REELS Study of Fe/Ni Alloys. / Abe Y. and Metal Materials Group of SASJ // Journal of Surface Analysis. -1999. - V. 5. - №. 2. – P. 266.
88. Vasylyev M. A. Low energy electron induced plasmon excitations in the ordering Pt₈₀Co₂₀(111) alloy surface / Vasylyev M. A., Tinkov V. A. // Surf. Rev. and Letters - 2008. - Vol. 15. - № 5. – P. 635 – 640.
89. Hartley B. M. Electron energy-loss spectra of the alloys Al-Mg, Cd-Mg, and Cu-Ni / Hartley B. M., Swan J. B. // Aust. J. Phys. – 1970. – V. – 23, P. – 655.
90. И. Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов, А. А. Шебзухов «Влияние температуры на плазмонные возбуждения в поверхностном слое упорядочивающегося сплава Cu–22.5 ат. % Mn» // Известия РАН. Серия физическая, 2012, том 76, № 3, С. 429–432.
91. К.Ч. Бжихатлов, И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов «Термостимулированные эффекты и плазмонные возбуждения в поверхностном слое упорядочивающегося сплава Cu 22,5 ат. % Mn.» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IV Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2011. 256 с. С. 86-91.
92. К. Ч. Бжихатлов, И. Н. Сергеев «Влияние термостимулированной сегрегации на плазмонный резонанс и плотность валентных электронов в поверхностном слое сплава Cu-Mn» // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. - Вып. 3. - 284 с. С. 20-26.
93. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов «Температурная зависимость характеристических потерь энергии в упорядочивающемся сплаве Cu 22,5 ат. % Mn» // Первый Междисциплинарный, международный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы (МГФП-1)-(IPBPT-1)», г.

- Нальчик – п. Лоо, 19-23 сентября 2011 г. Труды симпозиума. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – 264 с. С.139-142.
94. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов «Исследование влияния сегрегации на распределение Mn по глубине поверхностного слоя сплава $\text{Cu}_{77,5}\text{Mn}_{22,5}$ методом СХПЭЭ» // 14-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» - ОМА-14, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 8-13 сентября 2011г. Труды симпозиума. Том II. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – 174 с. С. 109-112.
95. Алиев А. А. Сравнительное исследование спектров характеристических потерь энергии электронами, отраженными от поверхностей полупроводников и их сплавов / Алиев А. А., Рузибаева М. К. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2001. - № 6. - С. 104.
96. Лифшиц В. Г. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии / Лифшиц В. Г., Луняков Ю. В. – Владивосток: Дальнаука. - 2004.
97. Robins J. L. Characteristic Electron Energy Loss Spectra of the Transition Metals, Ti to Cu / Robins J. L., Swan J. B. // Proc. Phys. Soc. – 1960. - V. 76, P.-857.
98. Сергеев И. Н. Исследование методом СХПЭЭ поверхности сингулярных граней твердого раствора Cu-6 ат.% Ge / Сергеев И. Н., Шебзухов А. А. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. - 2006 - № 2. - С. 78.
99. К. Ч. Бжихатлов «Влияние сегрегации на морфологию поверхности сплава (100)Cu-4 ат. % Mn» // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. - Вып. 4. - 364 с. С.19-25.
100. Бабанская Л.Н. Динамические свойства поверхности $\alpha\text{-Fe}(100)$ / Бабанская Л.Н., Бойко Б.А, Васильев М.А., Городецкий С.Д., Черепин В.Т. // Поверхность. Физ., химия, мех. – 1982. – № 6. – С. 13 – 19.

101. И.Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов «Движущие силы поверхностной сегрегации в сплавах Cu-Ge и Cu-Mn» // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. - Вып. 5. - 440 с. С.282-289.
102. А.А. Дадов., К.Ч. Бжихатлов «Влияние адсорбции кислорода на энергию сегрегации алюминия в сплаве (111) Cu-Al» // Перспектива 2015: Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых – Т. IV. – Нальчик: Каб. - Балк. ун-т., 2015. – 360 с. – 160 экз. С. 139-143.
103. Сергеев И. Н. Сегрегация, атомная структура и электронные свойства поверхности моно- и поликристаллов Cu-Ge // дисс. канд. физ.-мат. наук, Нальчик, 2005.
104. Ахкубеков А. А., Созаев В. А., Сергеев И. Н., Кумыков В. К. Особенности конкурентной сегрегации примесей на поверхности поликристаллической меди // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы: Электронный журнал. - 2008. - № 3. URL: <http://ptosnm.ru/ru/issue/2008/3/24/publication/268>.
105. К.Ч. Бжихатлов «Кинетика формирования двумерного сульфида меди по данным СХПЭЭ» // Перспектива 2010: Материалы Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов – Т. V. – Нальчик: Каб. - Балк. ун-т., 2010. – 396 с. – 200 экз. С. 126-129.
106. И. Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов, А. А. Шебзухов «Особенности формирования двумерного сульфида меди при поверхностной сегрегации серы на грани (111) Cu (по данным ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ)» // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. VIII Междунар. Конф. / редкол.: Л.В. Кожитов (отв. ред.) [и др.]; ЮЗГУ; НИТУ «МИСиС» [и др.]; Курск. 2011. 986 с. С. 543-549.

107. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.Р. Дадов, М.М. Кунтишев «Влияние сегрегации примесной серы на зернограничную прочность электротехнической меди» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2015. 392 с. С. 69-73.
108. Grazhulis V. A. Low-energy loss spectroscopy of compounds of family GdS_x ($x=0.8-1.25$) / Grazhulis V. A., Bolotin I. L., Bozhko S. I., Balanov O. R., Ionov A. M. // Surf. Sci. – 1996. – V. 365. – № 3. – P. 748.
109. Lee Y. C. An auger and eels study of iron sulfide (FeS_2 , F_7S_8 and FeS) surfaces / Lee Y. C., Montano P. A. // Surf. Sci. – 1984. – V. 143. – № 2-3. – P. 442 - 486.
110. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Мурзабекова, М.У Чимова «Влияние нагрева в окислительной среде на состав и морфологию поверхности меди с добавками Al, Ge и Mn» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014. 510 с. С. 42-46.
111. И.Н. Сергеев, Л.Ж. Журтов, К.Ч. Бжихатлов, И.Э. Ашибокров «АСМ-исследование микроструктуры окисленной поверхности сплава (111) Cu-10 ат. % Mn» // Пятый Международный междисциплинарный, симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ И ФП). «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP&PT) 16-21 сентября 2015 г. г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – пос. Южный. Труды симпозиума. Выпуск 5. – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2015. – 324 с. С.231-234.
112. К.Ч. Бжихатлов, Р.А. Хачетлов, А.О. Таашев «Программный модуль расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. 442 с. С. 426-430.
113. Бжихатлов К.Ч. Программа для расчета термодинамических параметров поверхности монокристаллов по данным ЭОС // Международная

- конференция «Интеллектуальные системы и микросистемная техника»: сборник трудов. – М.: МИЭТ, 2017, С. 149-153.
114. К.Ч. Бжихатлов «Программный модуль для построения профилей дифракционных рефлексов» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2015. 392 с. С. 357-361.
 115. К.Ч. Бжихатлов «Моделирование профилей распределения элементов по глубине на основе данных ЭОС» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014. 510 с. С. 52-56.
 116. Richard L. Wexelblat History of Programming Languages / Richard L. Wexelblat – Academic Press. - 1981.
 117. P.V. Roy Concepts, Techniques, and Models of Computer Programming / P.V. Roy, S. Haridi // The MIT Press. - 2004.
 118. Иан Грэхем Объектно-ориентированные методы. Принципы и практика - 3-е изд. / Иан Грэхем - М.: Вильямс. – 2004. - 880 с.
 119. К. Нейгел C# 5.0 и платформа .NET 4.5 для профессионалов / К. Нейгел, Б. Ивсен, Д. Глинн - М.: «Диалектика» – 2013ю –1440 с.
 120. Aqra F. Surface energies of metals in both liquid and solid states / Aqra F., Ayyad A. // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257. – P. 6372 – 6379.
 121. Turchanin, M.A. Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. copper – manganese system / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, A.R. Abdulov // Powder Metall. Met. Ceram. – 2006. - V. 45. - № 11-12. – P. 569-581.
 122. Hair J. Thermodynamic properties of the Cu-Al system: correlation with bonding mechanisms / Hair J., Downie D. B. // Faraday Symp. Chem. Soc. – 1973. – V. 8. – P. 56 – 63.
 123. J. Wang Thermodynamic assessment of the Cu–Ge binary system / J. Wang, S. Jin, C. Leinenbach, A. Jacot // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 504. – P. 159 – 165.

124. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах. Пер. с англ. / Мак-Лин Д. - М.: Metallurgizdatю - 1960. - 324 с.
125. Seah M.P. Quantitative prediction of surface segregation / Seah M.P. // J. Catal. – 1979. – V. 57. – P. 450 - 457.
126. Wille L.T. Kinetics of surface segregation in binary alloys / Wille L.T., Vennik J. // Phys. Stat. Sol. – 1985. – V. B131. – № 2. – P. 443 - 449.
127. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. «Поверхностная сегрегация и поверхностное натяжение грани (100) монокристаллов Cu-Al и Cu-Mn при различных температурах»// Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2015, Т. 5, № 3, С. 5–9.
128. И.Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов «Оценка поверхностного натяжения твердых растворов Cu-2 ат.% Ge и Cu-4 ат. % Mn на основе данных оже-электронной спектроскопии» // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. - Вып. 5. - 440 с. С.290-295.
129. J. H. Hoage, Surface Tension Studies on Uranium and Copper // US Atomic Commission Report, HW-78132, 1963.
130. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. - Кишинев. - Штиинца. - 1974. - С.196-249.
131. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Мурзабекова «Адсорбция атомов добавки на внешней границе раздела и ее влияние на поверхностное натяжение сплавов (111)Cu-Ge и (100)Cu-Mn» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014. 510 с. С. 47-51.
132. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов «Расчет энергии взаимообмена в твердых металлических растворах на основе данных Оже-электронной спектроскопии» // Пятый Международный междисциплинарный, симпозиум

- «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ И ФП). «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP&PT) 16-21 сентября 2015 г. г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – пос. Южный. Труды симпозиума. Выпуск 5. – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2015. – 324 с. С.235-239.
133. И. Н. Сергеев, К. Ч. Бжихатлов, А. А. Шебзухов «Атомная структура и электронные свойства поверхности монокристаллического сплава (100) Cu-4 ат.% Mn» // Известия РАН. Серия физическая, 2014, том 78, № 1, С. 120–123.
134. W.R. Tyson Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements / W.R. Tyson, W.A. Miller // Surf. Sci. – 1977. – № 62. – P. 267 - 276.
135. К.Ч. Бжихатлов «Использование плазмонных возбуждений для анализа физических свойств поверхности» // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы V Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2012. С. 95-97.
136. И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов «Электронная плотность и атомная структура поверхности твердого раствора (100) Cu-4 ат. % Mn» // Международный междисциплинарный, симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ И ФП). «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP&PT) 18-23 сентября 2012 г. г. Нальчик – п. Лоо. Труды симпозиума. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – 216 с. С.141-144.

Приложение 1. Алгоритмы работы программных модулей для расчета ряда физических характеристик поверхности по данным ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ

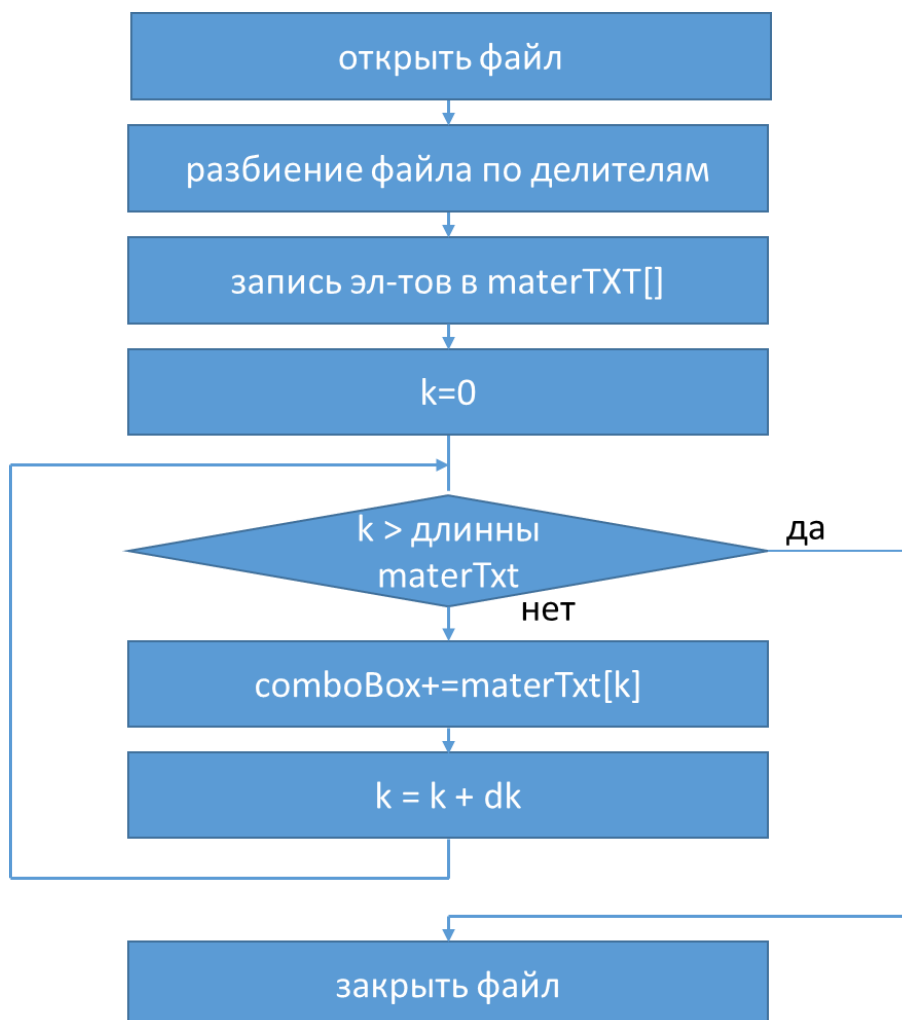


Рис. 1. Алгоритм загрузки базы данных.

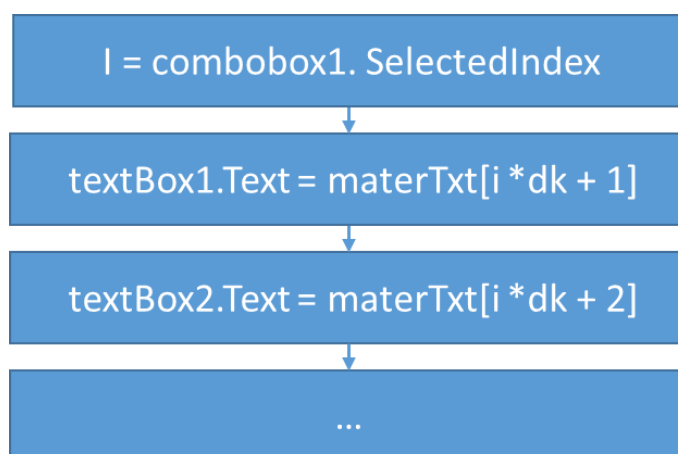


Рис. 2. Алгоритм загрузки данных из базы на форму.

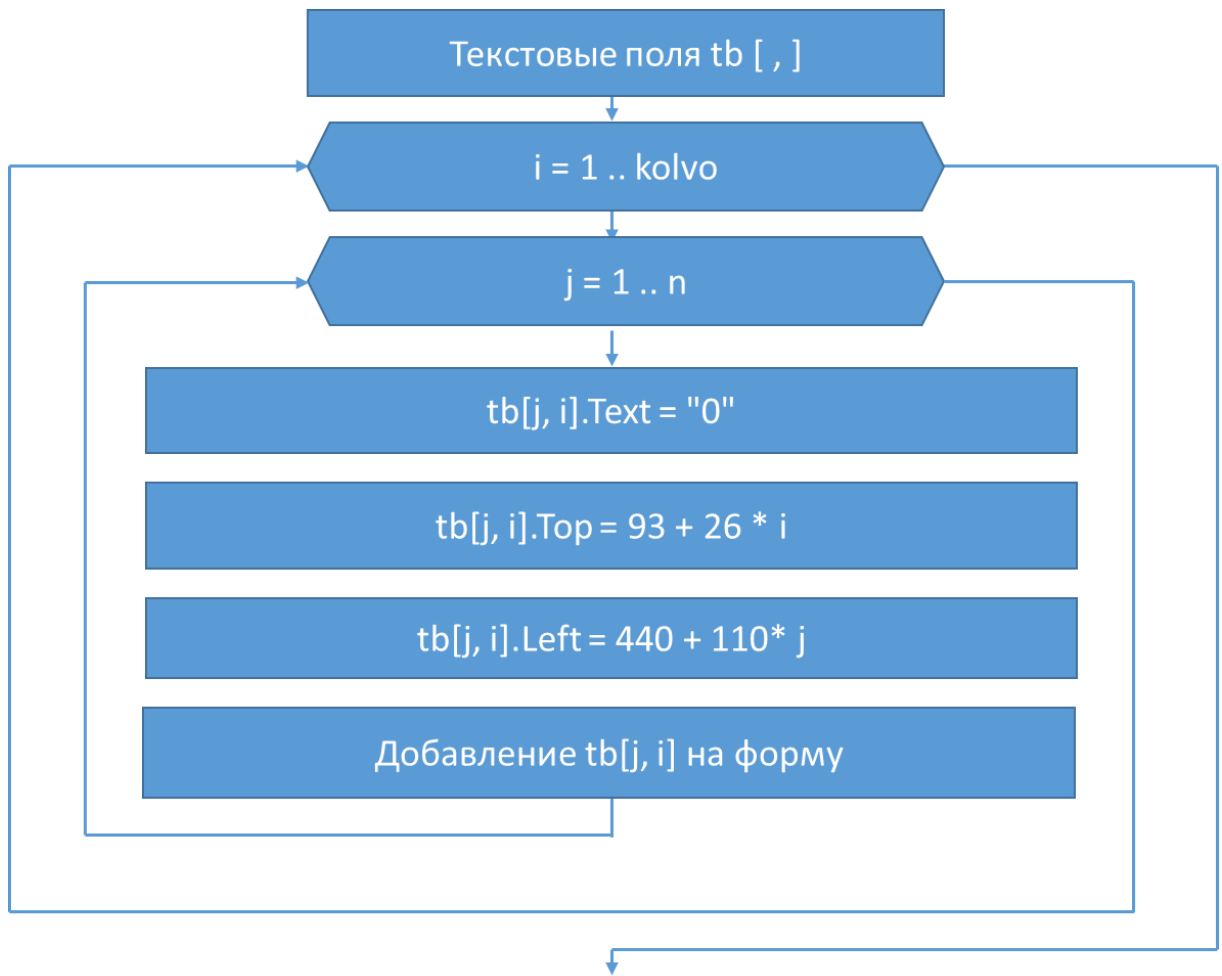


Рис. 3. Создание текстовых полей для ввода и вывода зависимостей концентрации и поверхностного натяжения от температуры.

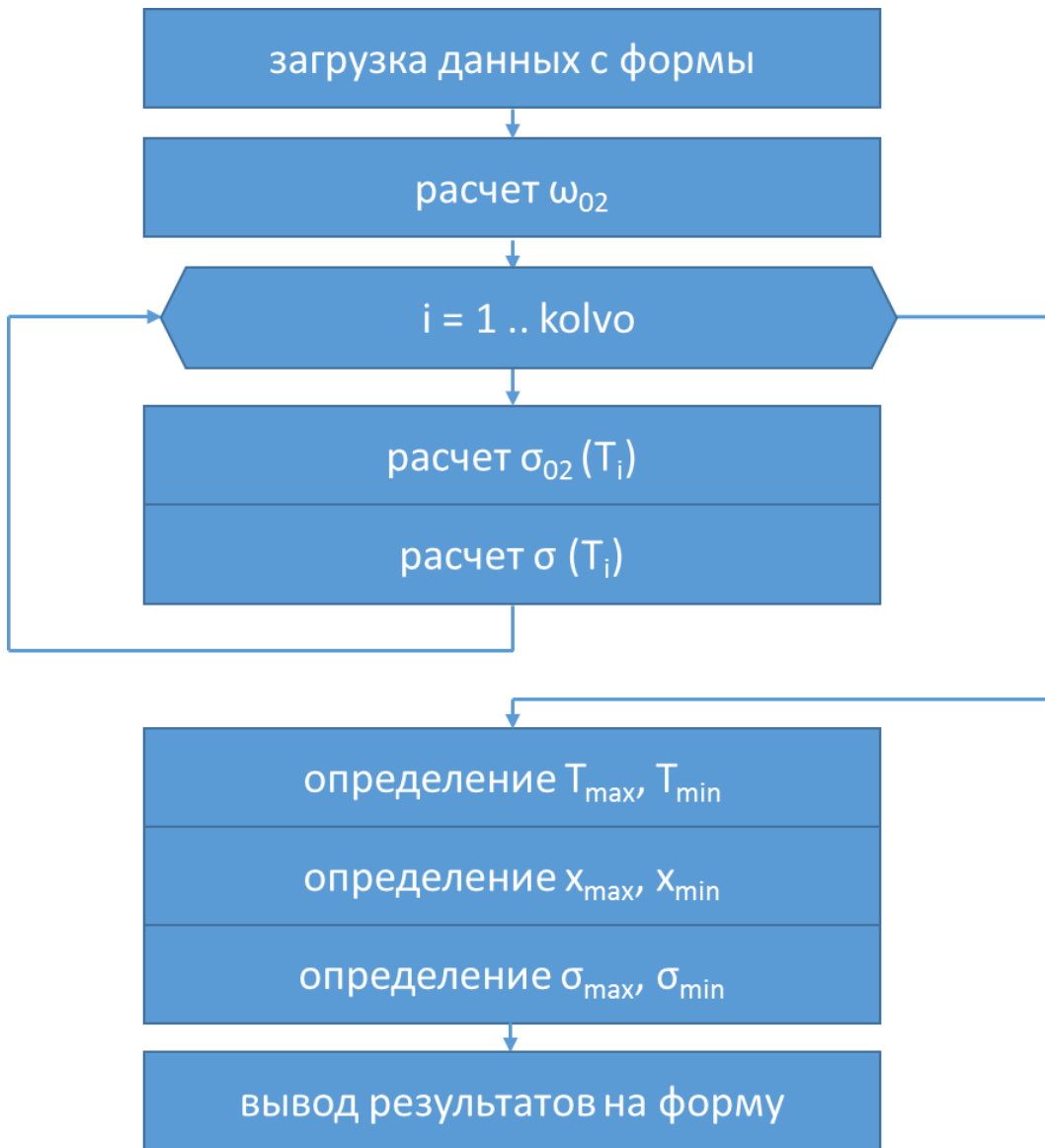


Рис. 4. Алгоритм расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС.

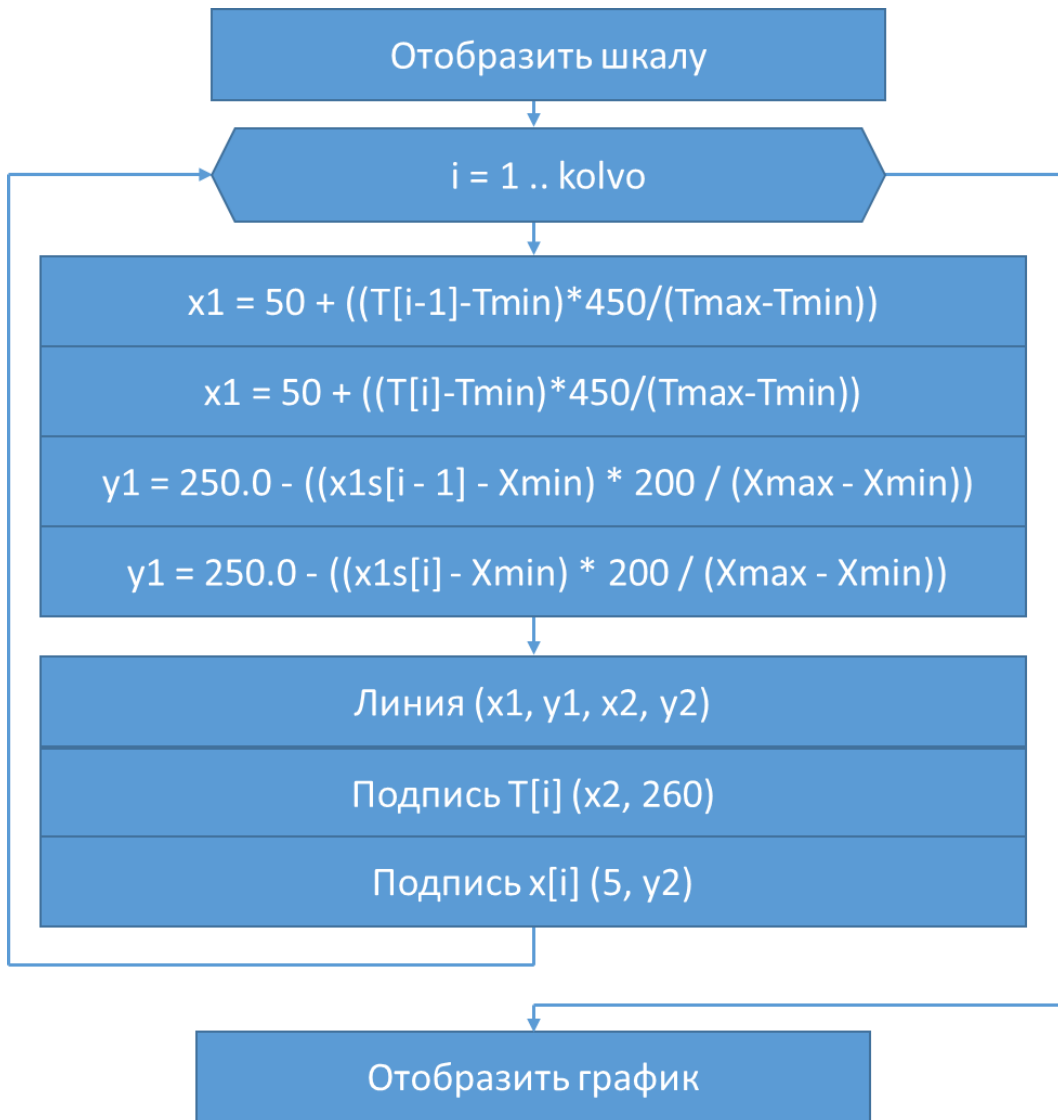


Рис. 5. Алгоритм построения графиков зависимости $x(T)$.

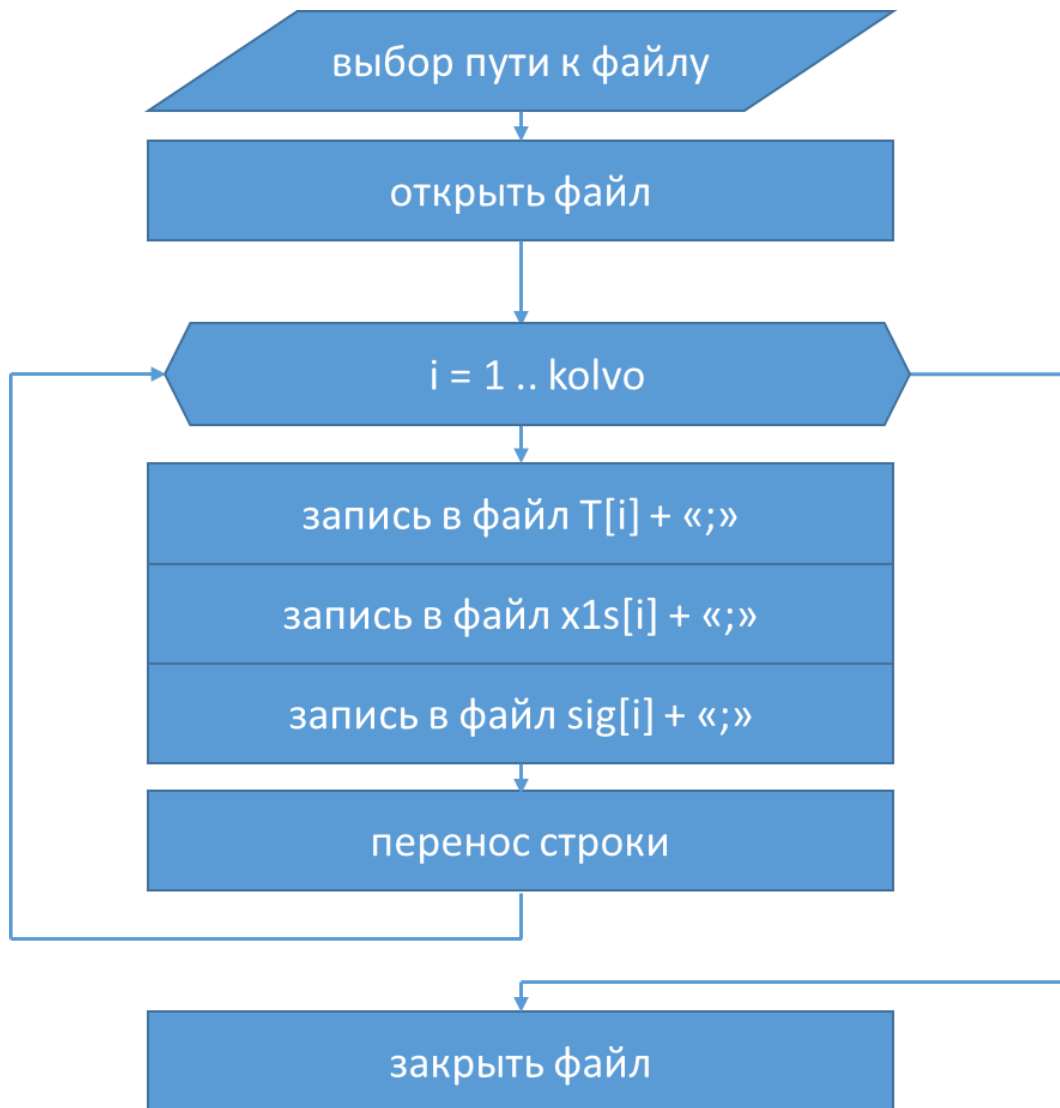


Рис. 6. Алгоритм сохранения данных в файл

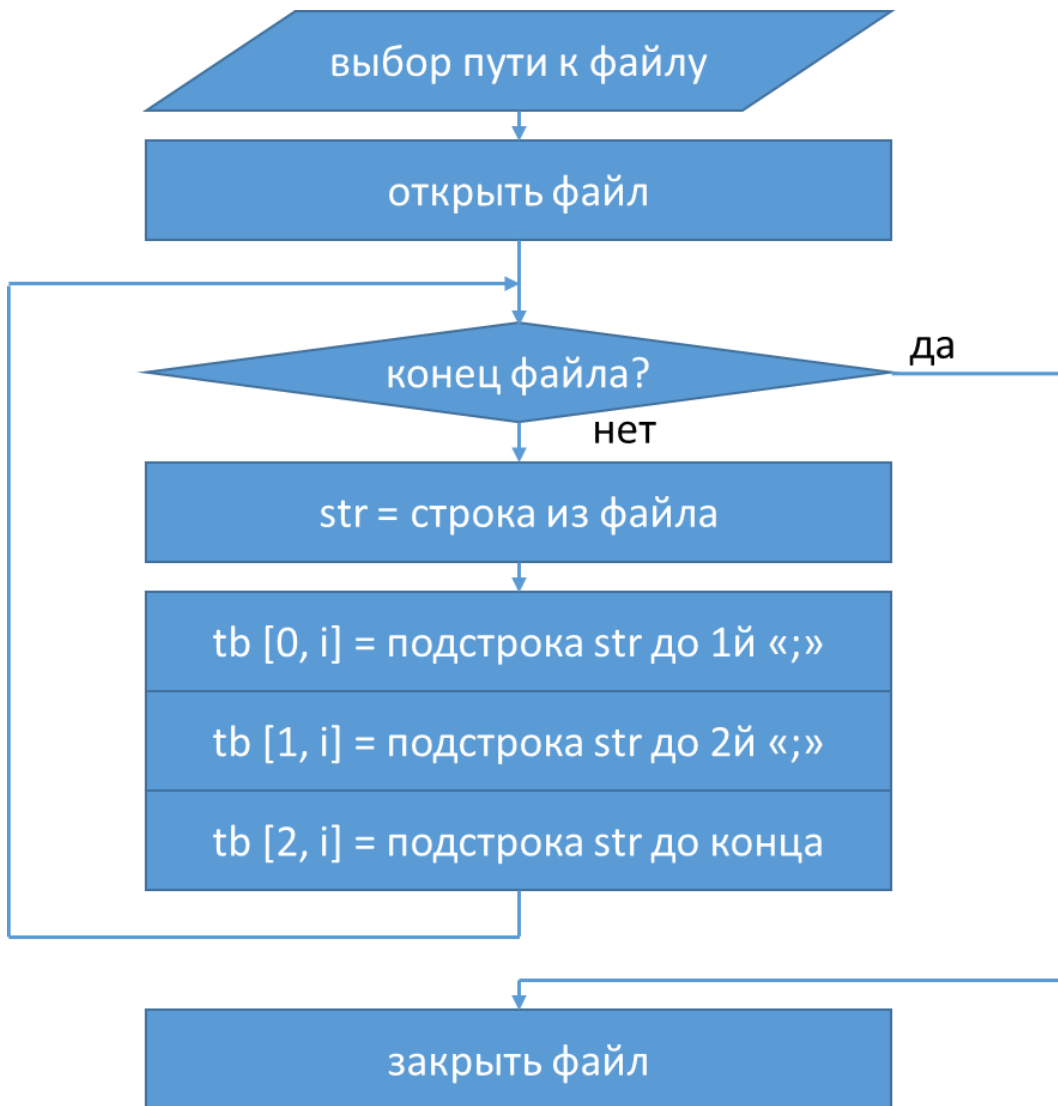


Рис. 7. Алгоритм загрузки данных из файла

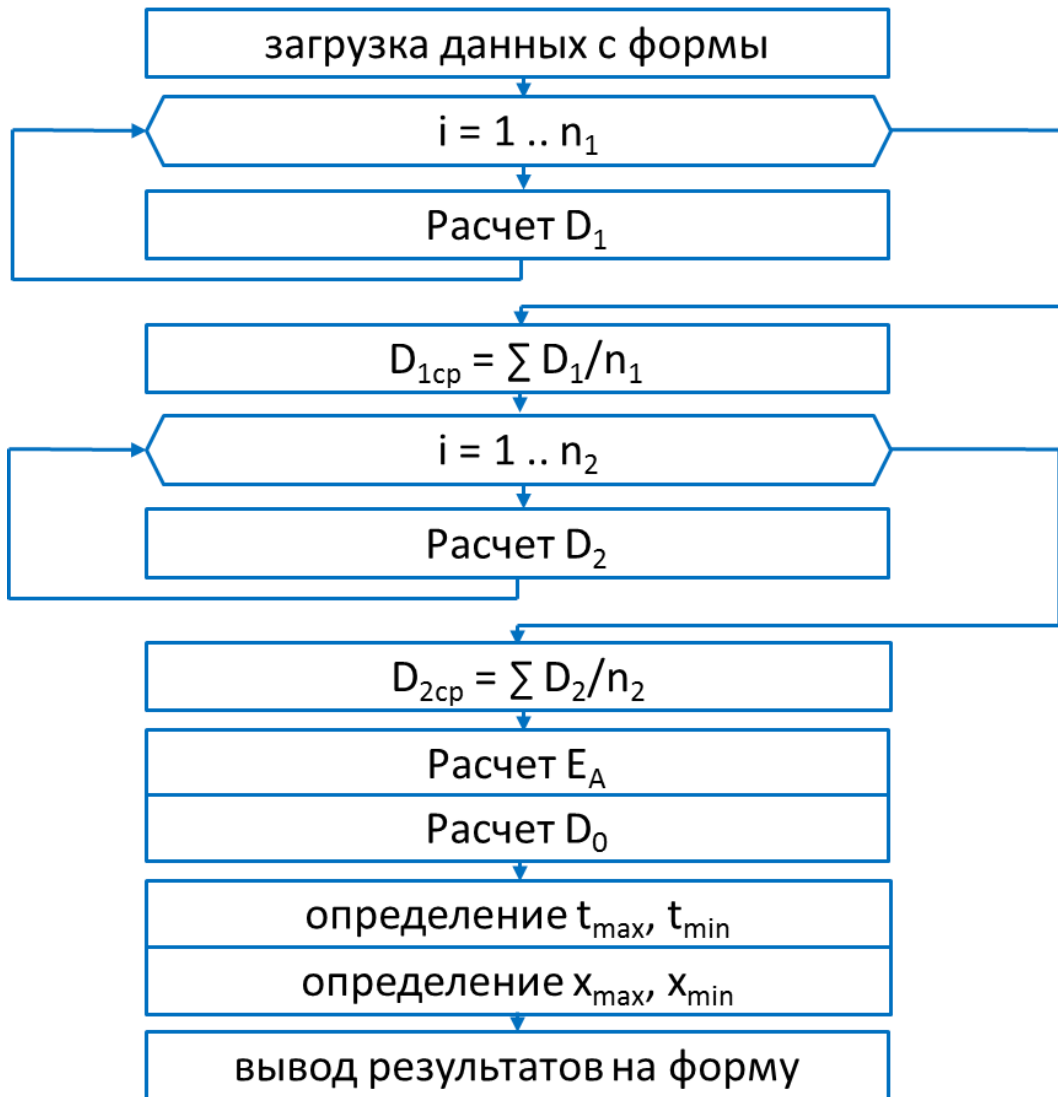


Рис. 8. Блок схема алгоритма расчета параметров диффузии.



Рис. 9. Алгоритм построения профиля дифракционного рефлекса и измерения его параметров.

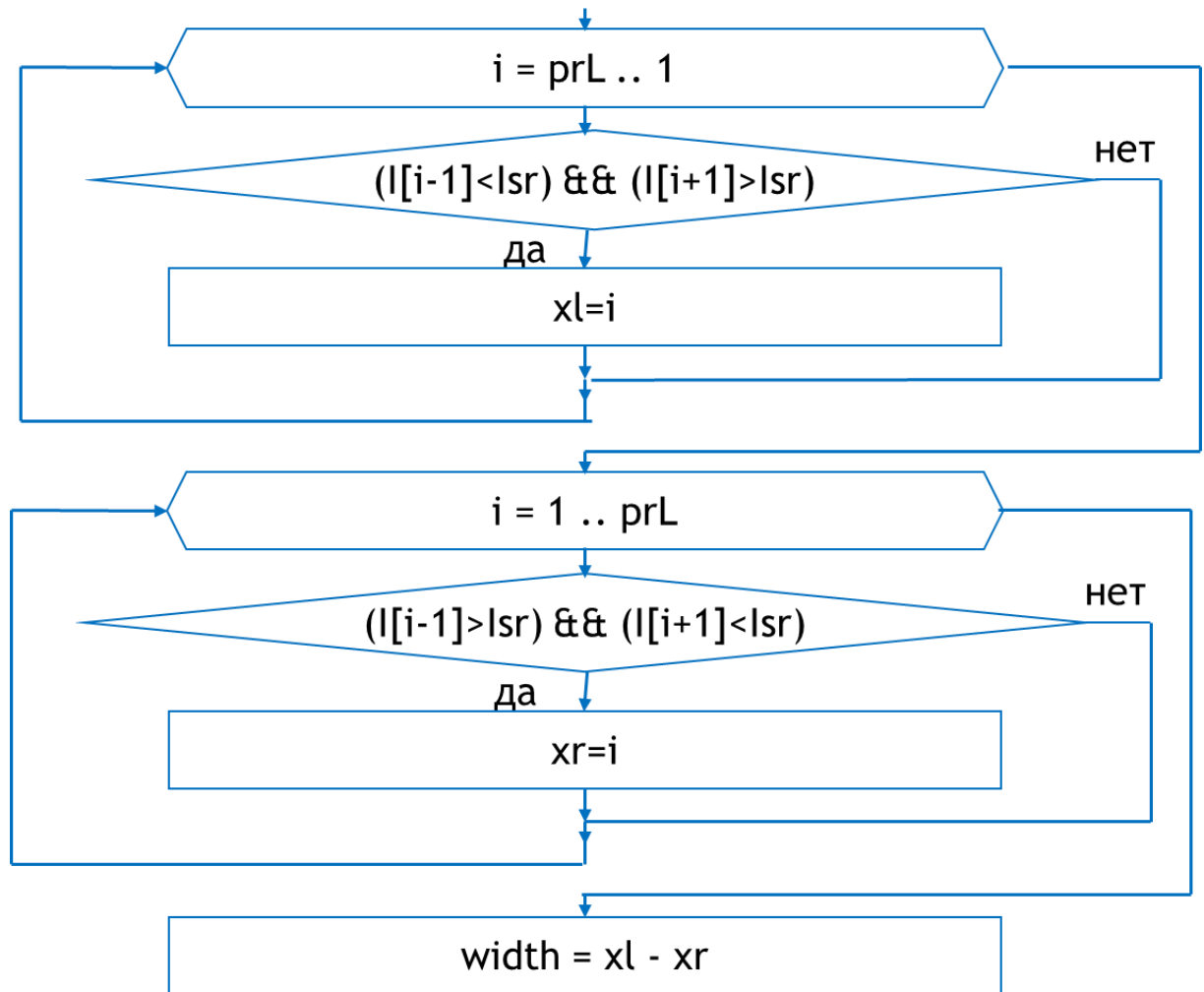


Рис. 10. Алгоритм расчета ширины пика на его полувысоте.

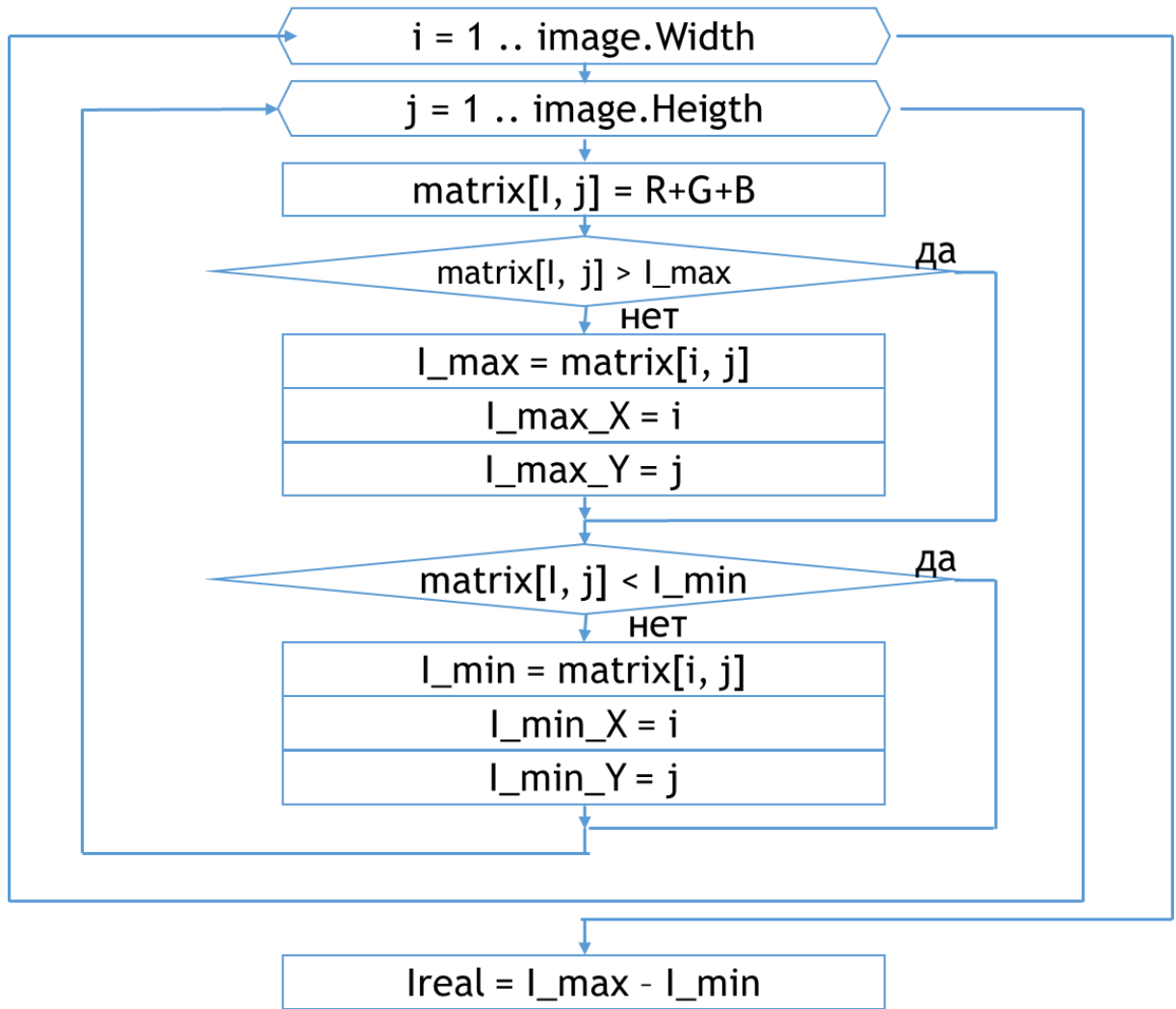


Рис. 11. Алгоритм измерения интенсивности рефлекса на дифракционной картине.

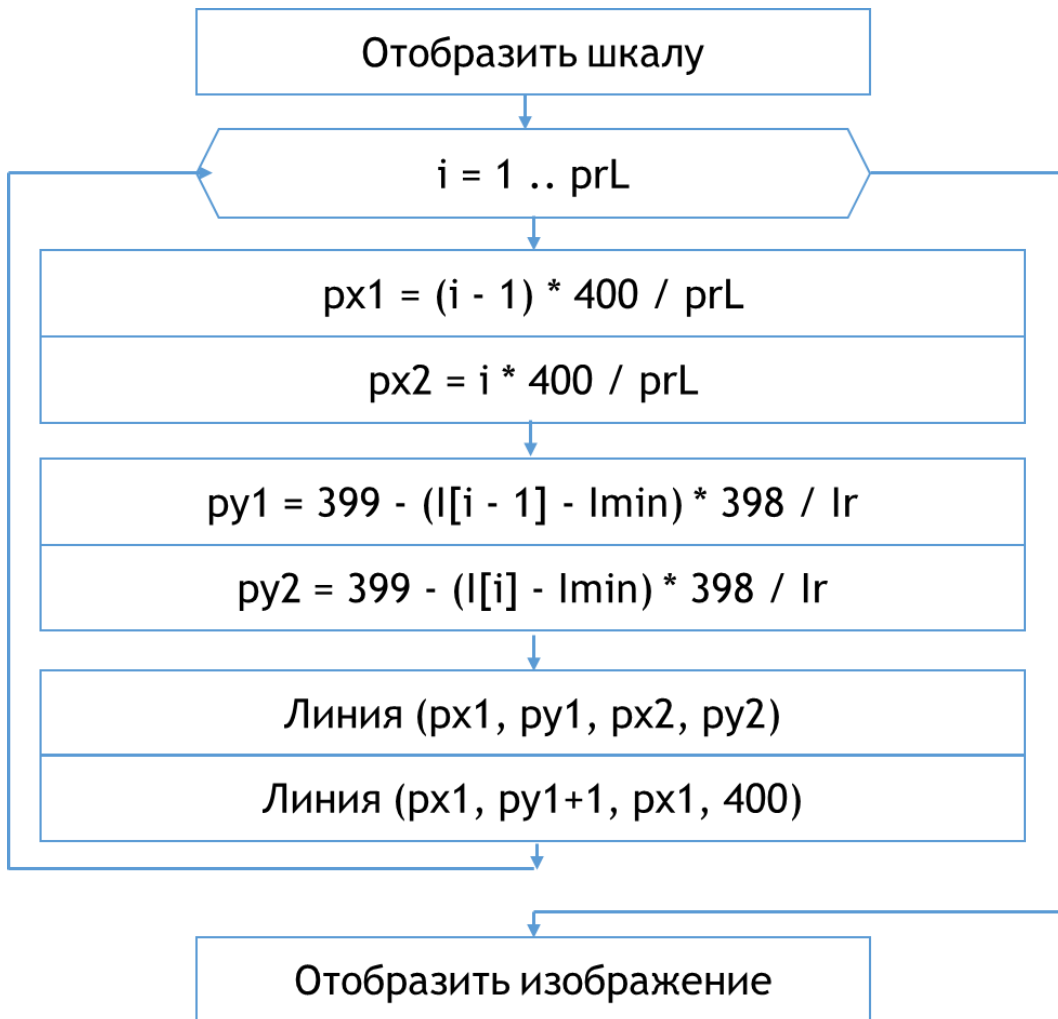


Рис. 12. Алгоритм вывода изображения с профилем дифракционного пика.

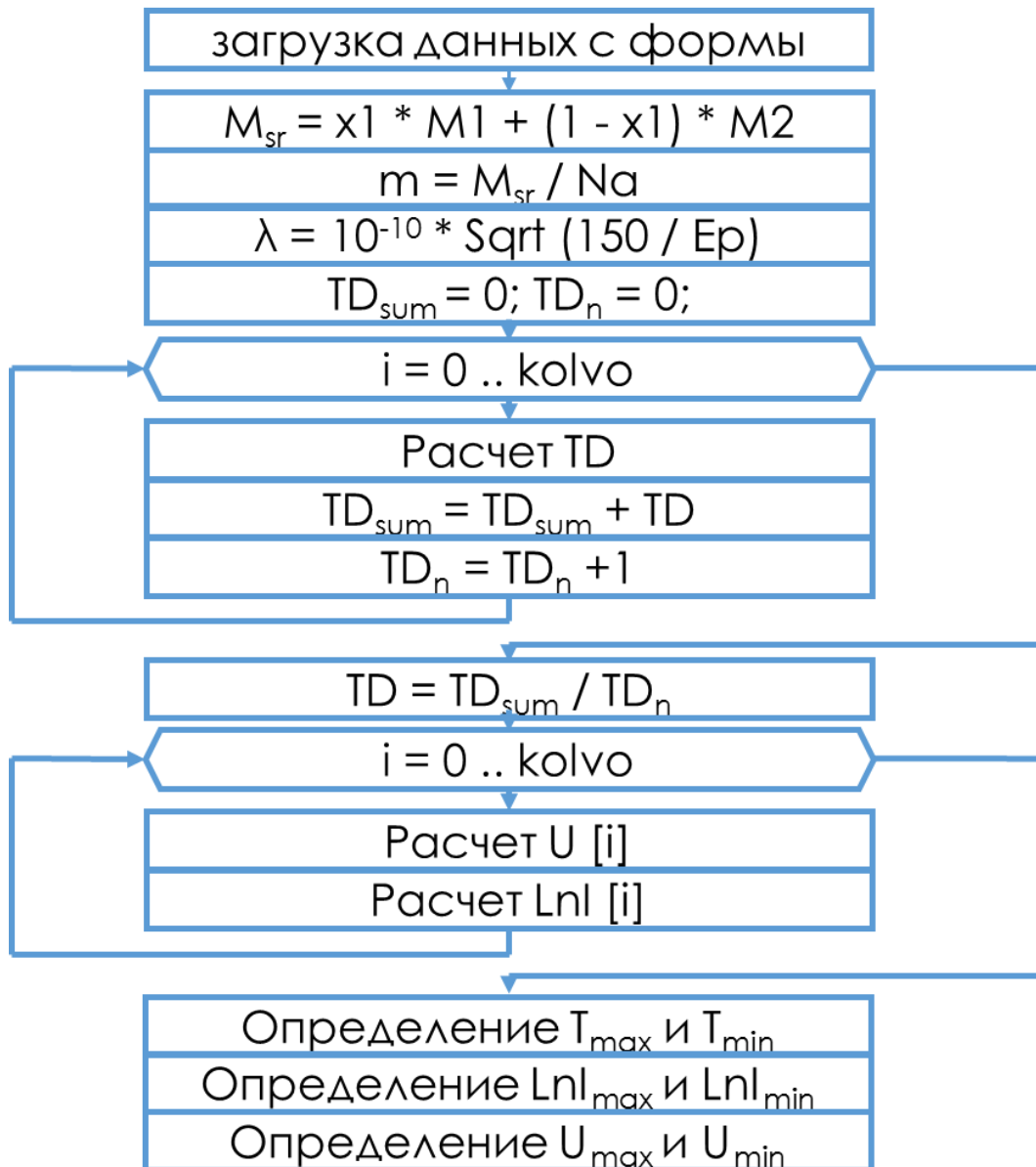


Рис. 13. Расчет температуры Дебая и СКС по данным ДМЭ.

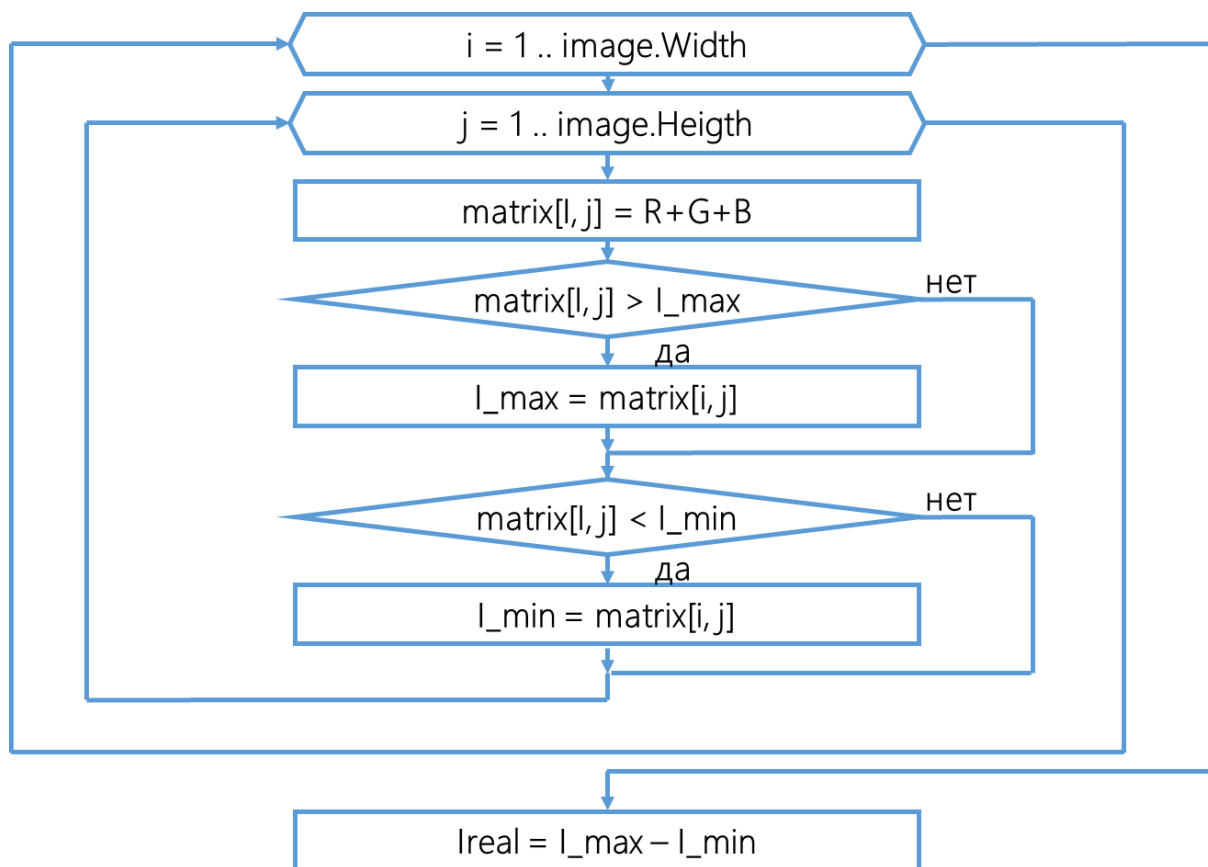


Рис. 14. Блок схема алгоритма определения интенсивности дифракционного рефлекса.