

УДК 532.6:537.534

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС И ПЛОТНОСТЬ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СПЛАВА *Cu-Mn*

К.Ч. Бжихатлов, И.Н. Сергеев

Кабардино-Балкарский государственный университет

360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

kfome@kbsu.ru

Аннотация: Методами низкоэнергетической электронной спектроскопии исследовано влияние термостимулированной сегрегации на электронные свойства поверхности поликристаллического сплава *Cu - 22,5 ат. % Mn*. На основе измерения энергии плазмонных возбуждений E_b , выделенных из спектров характеристических потерь энергии, рассчитаны зависимости плотности валентных электронов от температуры, состава и глубины поверхностного слоя. Обсуждаются преимущества оценки с использованием E_b локальных физических свойств поверхности.

Ключевые слова: *спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, электронная оже-спектроскопия, плазмон, электронная плотность, сплавы Cu–Mn.*

Сплавы *Cu–Mn* обладают рядом аномальных механических и магнитных свойств, что вызывает к ним повышенный интерес, как в экспериментальном, так и в теоретическом плане [1-3]. В случае металлов многие локальные характеристики наноразмерного приповерхностного слоя, определяющие свойства массивного материала, обнаруживают устойчивую корреляцию с плотностью валентных электронов N_v [4, 5]. Такая корреляция повышает актуальность экспериментального определения N_v , ее взаимосвязи с составом и кристаллической структурой поверхности. Для решения подобной задачи лучше других подходят методы, основанные на регистрации интенсивности и энергии плазмонных резонансов, в том числе спектроскопия характеристических потерь энергии электронов в режиме «на отражение» (СХПЭЭ) [5, 6]. В частности, приближенные уравнения, полученные в [5] на основе статистической обработки большого массива экспериментальных данных, связывают энергию объемного плазмона E_b , измеренную методом СХПЭЭ, с локальными механическими свойствами различных материалов. Для сплавов *Cu–Mn* подобные данные в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы является изучение плотности валентных электронов в зависимости от температуры, состава и глубины поверхностного слоя поликристаллического сплава *Cu – 22,5 ат. % Mn*. Кроме того, приводятся результаты применения предложенного в [5] подхода для расчета локальных механических характеристик поверхностного слоя грани (111) *Cu* и поликристаллического *Mn*.

Образец сплава *Cu–Mn* был изготовлен из поликристаллического

слитка и исследован в сверхвысоком вакууме ($p \sim 10^{-8}$ Па) на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и СХПЭЭ в режиме «на отражение». Для облегчения интерпретации пиков потерь в спектре сплава были записаны спектры ХПЭЭ от поверхности грани (111) беспримесной меди. Электронные спектры регистрировали виде dN/dE как функцию температуры отжига в диапазоне $T = 295...875^\circ K$ при ступенчатом нагреве в условиях близких к равновесию. Дополнительно к этому при записи спектров ХПЭЭ варьировали энергию первичного пучка в интервале $E_p = 50...275$ эВ. Изменение E_p в этом диапазоне (с учетом геометрии эксперимента) соответствует вариации интегральной глубины зондирования от $\sim 0,18$ до $\sim 0,4$ нм. В области указанных энергий относительное энергетическое разрешение спектрометра составляло $\sim 0,5\%$. На рис. 1, а приведены спектры ХПЭЭ в диапазоне $\Delta E = 0...35$ эВ, записанные при различных температурах отжига, а также соответствующие покрытия марганца θ_{Mn} , рассчитанные из данных ЭОС (в долях МС). На рис. 1, б показано изменение с E_p структуры спектра потерь для образца, отожженного при $T = 875 K$.

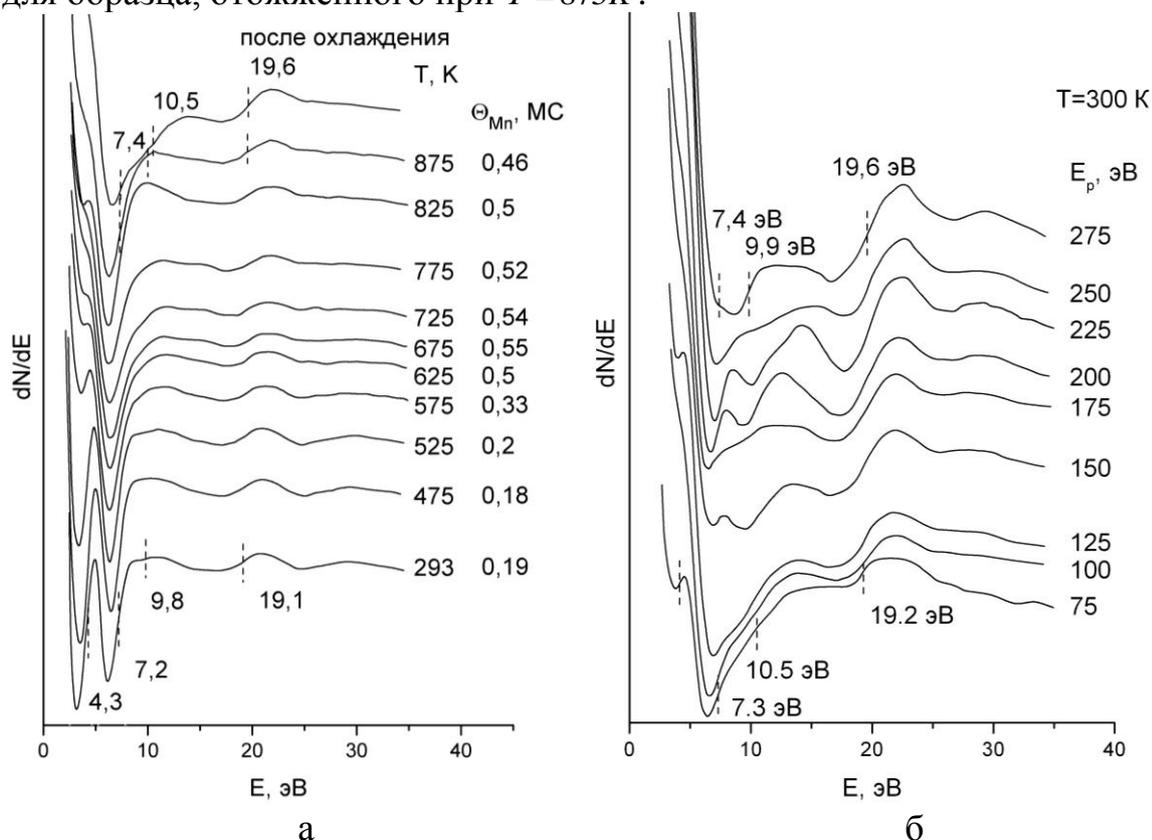


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава $Cu - 22,5$ ат. % Mn : а - записанные в процессе нагрева при различных температурах, $E_p = 100$ эВ; б - для различных энергий первичных электронов E_p после отжига ($T = 875 K$) и охлаждения образца ($\theta_{Mn} \sim 0,5 МС$)

Эксперименты, выполненные методом ЭОС, показали, что в результате селективности ионно-аргонного распыления поверхностный слой, по сравнению с объемом, обедняется марганцем, и его покрытие снижается примерно до $\theta_{Mn} \sim 0,18MC$ [7]. В спектре ХПЭЭ от такой поверхности выделяются пики при энергиях 4,3, 7,2, 19,1 и 28 эВ, а также регистрируется малоинтенсивная линия $\Delta E = 9,8$ эВ (см. рис. 1 а). Форма и энергетическое положение линий этого спектра (за исключением пика 9,8 эВ) близки к наблюдаемым в спектре контрольного образца *Cu* (111), и хорошо коррелируют с известными литературными данными для чистой меди [8]. В процессе отжига в результате термостимулированной сегрегации покрытие марганца растет, достигает максимального значения $\theta_{Mn} \sim 0,55MC$ вблизи $T \approx 675K$, и после охлаждения до комнатной температуры устанавливается около 0,5 МС. Композиционные изменения в приповерхностной области сплава, вызванные отжигом, приводят к существенной модификации спектра ХПЭЭ (см. рис. 1, а). Наиболее заметно падение амплитуды линий при энергиях 4,2 и 7,3 эВ, рост интенсивности и смещение в сторону больших значений ΔE пика 9,8 эВ, появление новых особенностей при энергиях 47,7 и 51 эВ (на рис. 1, а не показаны). Электронные возбуждения, растущие с θ_{Mn} , очевидно, обусловлены марганцем.

Известно, что в спектрах ХПЭЭ чистых металлов доминируют, как правило, потери энергии на возбуждение колебаний электронной плазмы – объемных и поверхностных плазмонов. В модели свободного электронного газа энергия объемного плазмона $E_b = \hbar\omega_b$ связана с электронной концентрацией N_v выражением [9]:

$$N_v = \frac{E_b^2 m_e \cdot \epsilon_0}{e^2 \cdot \hbar^2}, \quad (1)$$

где ω_b – частота плазменных колебаний, e и m_e – заряд и масса электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная. Медь имеет электронную конфигурацию ${}_{29}Cu: [Ar] \cdot 4s^1 3d^{10}$ с 11 электронами в валентной зоне. Однако, измеренная экспериментально энергия объемного плазмона *Cu* существенно ниже предсказанной рассматриваемой моделью и лежит в интервале $\hbar\omega_b^{Cu} = 18,0 \dots 19,5$ эВ, что соответствует примерно 3 эл./ат. [8]. Марганец имеет электронную конфигурацию ${}_{25}Mn: [Ar] \cdot 3d^5 4s^2$ с 7 электронами в валентной зоне. Экспериментально измеренные потери энергии на возбуждение объемного плазмона *Mn* составляют $\hbar\omega_b^{Mn} = 21,0 \dots 21,3$ эВ, что соответствует примерно 4 эл./ат. [10].

В первом приближении энергию объемного плазмона сплава $\hbar\omega_b^{CuMn}$ и ее зависимость от θ_{Mn} можно оценить на основе закона Вегарда с помощью

соотношения:

$$\hbar\omega_b^{CuMn} = \hbar\omega_b^{Mn} \cdot \theta_{Mn} + \hbar\omega_b^{Cu} \cdot (1 - \theta_{Mn}) \quad (2).$$

Согласно (2) энергия $\hbar\omega_b^{CuMn}$ для исходной поверхности сплава ($T = 300K$, $\theta_{Mn} = 0,18MC$) составляет 19,1 эВ, что совпадает с экспериментально наблюдаемым значением. Однако, выражение (2) не учитывает термостимулированные эффекты, такие, как расширение поверхностного слоя или увеличение периода решетки меди по мере сегрегации *Mn* [3], которые приводят к снижению среднего значения N_v . Результаты расчетов электронной плотности в зависимости от температуры и состава поверхности в сравнении с данными, полученных из экспериментальных значений $\hbar\omega_b^{CuMn}$, приведены на рис. 2 а. Как видно из рисунка, характер температурного профиля N_v для всех кривых одинаков и хорошо согласуется с зависимостью $\theta_{Mn}(T)$, однако оценка на основе аддитивного приближения совпадает с экспериментом только в области невысоких температур ($T < 525K$), когда покрытие *Mn* не превышает 0,2 МС. Существенное отклонение прогнозных значений (даже с учетом температурной поправки) от экспериментальных данных при $T = 525...875K$ обусловлено модификацией структуры поверхности в результате сегрегации *Mn*.

Спектры отраженных электронов для поверхностей с различным содержанием *Mn*, записанные в виде функции от E_p , потенциально несут информацию о распределении электронной плотности по глубине поверхностного слоя $N_v(z)$. В качестве примера на рис. 2 б приведены зависимости $N_v(z)$ для исходной поверхности, очищенной ионным распылением (кривая 2), и поверхности, обогащенной *Mn* в результате высокотемпературного отжига (кривая 1).

Однако, необходимо отметить, что на энергию плазмона, используемую для расчетов, влияют и другие факторы, например, одночастичные (межзонные) переходы, вероятность возбуждения которых также зависит от E_p . Поэтому профили $N_v(z)$, построенные без учета соответствующих поправок, носят оценочный характер. Обе линии на рис. 2 б получены из экспериментально измеренных значений $\hbar\omega_b^{CuMn}$ при $T = 300K$ и интегральной глубине зондирования, изменяющейся от $\sim 0,18$ до $\sim 0,35$ нм. Видно, что в обоих случаях плотность валентных электронов во внешних атомных слоях сплава распределена неравномерно, при этом обработанный ионами слой вследствие высокой дефектности характеризуется более сложным поведением $N_v(z)$. В отожженном слое, обогащенном *Mn*, концентрация дефектов существенно ниже, а

электронная плотность примерно на 4...7 % выше по сравнению с распыленной поверхностью.

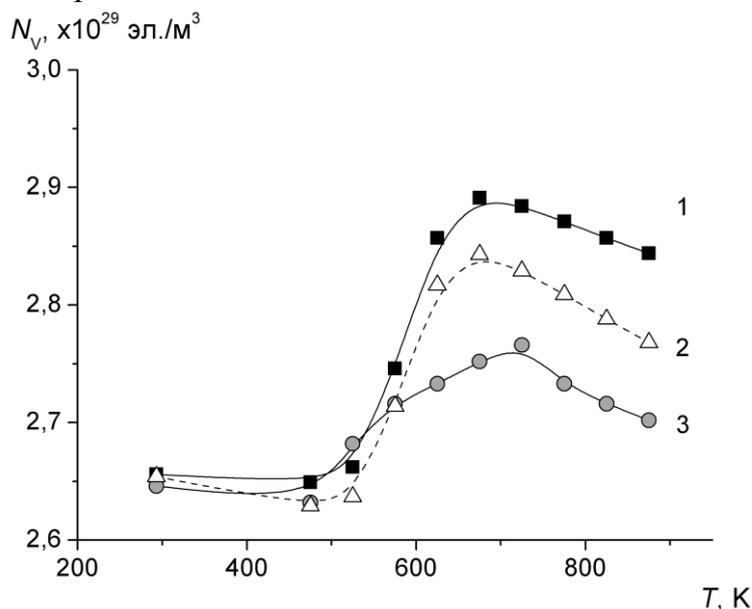


Рис. 2 а. Зависимость концентрации валентных электронов от температуры отжига: 1 - расчет N_v по формулам (1) и (2); 2 - расчет N_v по формулам (1) и (2) с учетом температурного расширения поверхности; 3 - расчет N_v по формуле (1) с использованием экспериментально измеренных значений $\hbar\omega_b^{CuMn}$

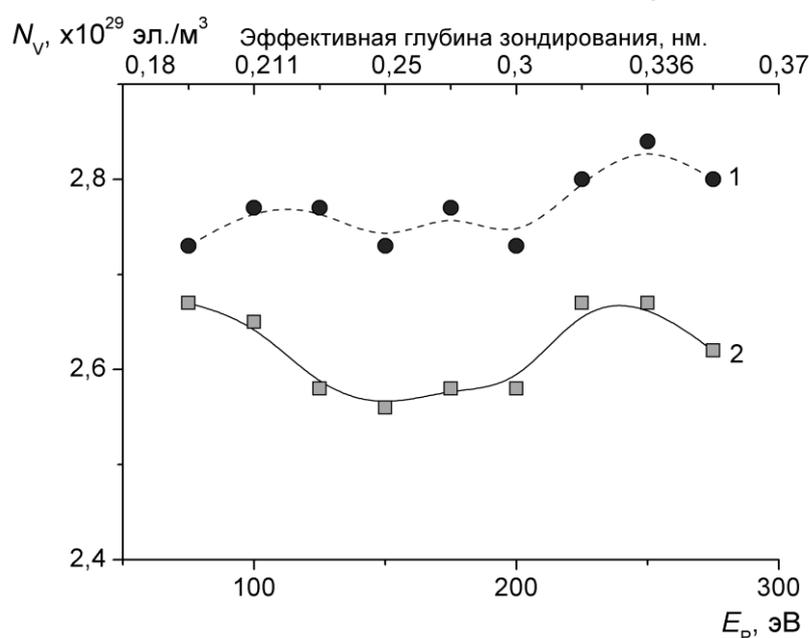


Рис. 2 б. Зависимость концентрации валентных электронов от энергии первичного пучка (б): 1 - поверхностный слой сплава после отжига ($T=875K$) и охлаждения образца, $\theta_{Mn} \sim 0,5MC$; 2 - исходная поверхность сплава, очищенная ионным распылением, $\theta_{Mn} \sim 0,18MC$

Высокий уровень корреляции электронной плотности с основными физическими свойствами металлов позволил авторам работы [5] получить

уравнения, связывающие локальные механические свойства металла с характерной для него энергией объемного плазмона:

$$B_m = 8,44(me/h^2)^2 E_b^2, \quad (3)$$

$$E = 3(1 - 2\mu)B_m, \quad (4)$$

$$G = E/2(1 + \mu), \quad (5)$$

$$H_\mu = 134,61 \times \ln(E_b) - 342,69, \quad (6)$$

где B_m - объемный модуль упругости, E - модуль Юнга, G - модуля сдвига, H_μ - микротвердость, μ - коэффициент Пуассона. Подобный подход в принципе может оказаться более полезным, по сравнению с существующими методиками, для оценки влияния сегрегации на локальные свойства поверхности, так как энергия плазмона чувствительна не только к составу, но и структуре материала. Однако сплав $Cu-Mn$ отличается аномальными механическими свойствами [3], и описанная методика приводит к большим ошибкам. С другой стороны, локальные характеристики поверхностного слоя (111) Cu и Mn , рассчитанные нами по уравнениям (3)...(6), вполне удовлетворительно согласуются со справочными данными для тонких пленок. Результаты расчетов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Локальные механические свойства поверхностного слоя (111) Cu и Mn , рассчитанные по характеристической энергии объемного плазмона в сравнении со справочными данными для тонких пленок

Материал	E_b , эВ	Расчет по энергии плазмона				Свойства тонких пленок [5]			
		E , ГПа	B_m , ГПа	G , ГПа	H_μ , кг/мм ²	E , ГПа	B_m , ГПа	G , ГПа	H_μ , кг/мм ²
Cu (111)	18,7	117	124	43	54,8	129,8	137,8	48,3	50...76
Mn [18]	21,0	245	157	98	70,2	191	—	79,5	—

Приведенные результаты показывают, что в процессе отжига сплава $Cu-22,5$ ат. % Mn плотность валентных электронов в поверхностном слое изменяется согласовано с покрытием Mn . Температурный профиль $N_v(T)$ определяется взаимодействием трех основных факторов - состава, термического расширения поверхности и увеличения элементарной ячейки медной матрицы с концентрацией Mn . Зависимость N_v от глубины зондирования чувствительна к составу и дефектности поверхностного слоя. Оценочные расчеты с применением методики [5] иллюстрируют высокую информативность метода СХПЭЭ «на плазмонах» не только применительно к электронным и структурным, но также и механическим характеристикам поверхностного слоя.

Библиографический список:

1. **Wortmann, D.** Interpreting STM images of the *MnCu/Cu(100)* surface alloy / D. Wortmann, S. Heinze, G. Bihlmayer, S. Blugel // *Physical Review B*. – V. 62. – № 4. – P. 2862-2867.
2. **Pan, W.** Stress and structure of *c(2×2)* and *p2gg(4×2)* Mn/Cu(001) surface alloys / W. Pan, R. Popescu, H. L. Meyerheim, D. Sander, O. Robach, S. Ferrer, Minn-Tsong Lin, J. Kirschner // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – № 17. – P. 174439-1-174439-8.
3. **Осинцев, О.Е.** Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
4. **Бугаенко, Л.Т.** Средняя электронная плотность атомных валентных электронов и физико-химические свойства элементов. I. Свойства металлов в твердом состоянии / Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых // *Вестник МГУ. Серия 2: Химия*. – 1993. – Т. 34. – С. 315-345.
5. **Oleshko, V.P.** Use of Plasmon Spectroscopy to Evaluate the Mechanical Properties of Materials at the Nanoscale / V.P. Oleshko, M. Murayama, J.M. Howe // *Microscopy and Microanalysis*. – 2002. – V. 8. – № 4. – P. 350-364.
6. **Vasylyev, M.A.** Electron energy-loss spectroscopy of the metals *Pd*, *Cu* and the ordered *Cu₇₅Pd₂₅(100)* alloy / M.A. Vasylyev, V.A. Tinkov, B.E. Nieuwenhuys // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2007. – V. 159. – P. 53-61.
7. **Макаева, Л.М.** Влияние фазового перехода «порядок-беспорядок» в объеме на поверхностную сегрегацию в сплаве *Cu-Mn* / Л.М. Макаева, О.А. Молоканов, И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». VIII Международная конференция: материалы конференции, Кисловодск (17-22 сентября 2007). – Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ. – 2008. – С. 127-129.
8. **Алиев, А.А.** Сравнительное исследование спектров характеристических потерь энергии электронов при отражении от поверхностей некоторых металлов и полупроводников в различных состояниях / А.А. Алиев, З.А. Исаханов, М.М. Рузибаева // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2000. – № 4. – С. 79-87.
9. **Пайнс, Д.** Коллективные потери в твердых телах / Д. Пайнс // *Успехи физических наук*. – 1957. – Т. 62. – С. 399.
10. **Robins, J.L.** Characteristic Electron Energy Loss Spectra of the Transition Metals, *Ti* to *Cu* / J.L. Robins, J.B. Swan // *Proceedings of the Physical Society*. – 1960. – V. 76. – № 6 – P. 857-869.