

УДК 543.51:546.3–19:532

## **ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ АТОМОВ Ag И Sn В ПОВЕРХНОСТИ (111) СПЛАВОВ Cu–Ag–Sn**

А.В. Гусев, С.И. Морозов, Т.П. Привалова, А.Е. Чудаков  
e-mail: morozov@physics.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 9 июня 2003 г.

Проблема изучения поверхностной сегрегации в тройных сплавах актуальна по двум причинам. Во–первых, большинство традиционно изучаемых двойных систем на самом деле являются более сложными: трех– и более компонентными из–за наличия примесей, а взаимодействие между примесными атомами и атомами сегрегирующего элемента может существенно изменить характер поверхностной сегрегации. Во–вторых, трехкомпонентные системы являются менее изученными. Предыдущие исследования двухкомпонентных систем, Cu–Ag [1–3] и Cu–Sn [4–5], проводимые как с помощью моделирования, так и термодесорбционного эксперимента, показали, что значительная поверхностная сегрегация второго компонента наблюдается в обеих системах и для твердого, и для жидкого состояний сплавов, особенно при малых объемных концентрациях (0,5 ... 5 ат.%). Поэтому естественно ожидать наличие поверхностной сегрегации и в тройных сплавах Cu–Ag–Sn на основе меди. При этом возможно образование поверхностных структур, как в двухкомпонентных сплавах, то есть островков того или иного типа, или новых поверхностных фаз с участием обоих сегрегирующих компонентов: Ag и Sn. Возможно также чередование слоев сегрегирующих элементов, поскольку для двойных систем была выявлена различная степень сегрегации атомов Ag и Sn.

### **1. Особенности методики эксперимента**

Для выяснения результата поверхностной сегрегации, которая, по–видимому, должна носить конкурентный характер, продуктивным представляется применение метода Монте–Карло с вычислением энергии межатомных взаимодействий по методу погруженного атома (МПА) [6]. Эти методы в свое время позволили осуществить переходы от хорошо изученных свойств однокомпонентных металлов к моделированию бинарных сплавов, от моделирования объемных свойств к изучению поверхности, причем, что особенно важно, без изменения параметров компонентов моделируемой системы. В исследованиях сплавов системы Cu–Ag–Sn нами применен тот же подход, то есть взяты те же самые параметры, что и в работах [7–8]. Изменению подвергнута только программная часть пакета, осуществляющего моделирование.

Для моделирования были выбраны сплавы с одинаковым объемным содержанием Ag и Sn: по 1 ат.% и по 5 ат.%. Моделирование было проведено в каноническом ансамбле ( $N, V, T$ ). Изменения атомных конфигураций осуществлялись не только малыми смещениями атомов в ячейке моделирования, но и обменами атомов, что значительно ускоряет достижение состояния равновесия. Для каждой рассмотренной объемной концентрации и температуры усреднение было проведено по 1,0–2,5 млн. атомных конфигураций, хотя равновесие наблюдалось уже примерно на 500 тысячном шаге. Температуры твердого и жидкого состояний были выбраны 750 К и 1500 К, во–первых, чтобы моделировать твердое и жидкое состояния, а во–вторых, чтобы можно было сравнить результаты, с полученными ранее для двойных сплавов [7–8].

Размеры вычислительной ячейки были выбраны таким образом, чтобы в поверхности формировалась структура (111) Cu, обладающая минимальной поверхностной энергией и максимальной упаковкой (9 ближайших соседей для поверхностного атома против 12 для атома в объеме) Размер вычислительной ячейки составлял  $6 \times 6 \times 6(7)$ . Фактически в ячейке было 7 слоев, но энергия атомов нижнего слоя не включалась в расчеты, поскольку в противном случае в ячейке было бы две поверхности, а моделируемая структура представляла бы собой пленку, а не верхние слои металла. Две другие пары граней вычислительной ячейки были связаны периодическими условиями. При таких условиях объемная концентрация в среднем по многим конфигурациям получалась с точностью до целых значений в атомных процентах, что вполне приемлемо, учитывая большие значения поверхностных концентраций.

## 2. Результаты вычислительного эксперимента

### 2.1. Концентрационные характеристики

В табл. 1 и 2 представлены значения объемных и поверхностных концентраций сплавов Cu–Ag–Sn для твердого и жидкого состояний соответственно. Эволюция структуры по мере моделирования сопровождалась выходами атомов в адсорбционный слой и поэтому значение поверхностной концентрации представляет собой сумму концентраций в поверхности и в адсорбционном слое, расположенном над ней. Послойные концентрации в объемных слоях были не одинаковы, но охарактеризовать их как монотонные или осциллирующие однозначно нельзя, поэтому отметим только, что они резко отличаются от поверхностных. Разброс значений энергий и концентраций в выборке из 10 значений, каждое из которых вычислено через 1000 Монте–Карло шагов, т. е. примерно после 50 случайных перемещений каждого атома, составляет не более 10 % для любого значения в таблицах.

Таблица 1

#### Концентрации компонентов в твердом состоянии, ат.%. $T = 750 \text{ K}$

	Объемн.	Поверхн.	Объемн.	Поверхн.
Ag	0,7	27,3	4,7	32,2
Sn	0,9	31,5	4,5	33,1

Таблица 2

#### Концентрации компонентов в жидком состоянии, ат.%. $T = 1500 \text{ K}$

	Объемн.	Поверхн.	Объемн.	Поверхн.
Ag	1,1	8,4	4,7	26,0
Sn	1,0	14,2	4,6	29,7

### 2.2. Энергетические характеристики

Вычисление поверхностной энергии, т. е. разности энергий, которой обладает атом в объеме и в поверхности, представляет определенные трудности для сплавов. Причина этого такова: хотя для поверхностных атомов энергия связи определяется однозначно, для объемных атомов энергии связи их с соседями сильно разнятся в зависимости от атомного окружения. Самой удобной и информативной характеристикой для подобных сплавов представляется энергия связи поверхностных атомов, поскольку эта величина равна энергии активации десорбции, измеряемой в эксперименте с помощью метода температурно–программируемой десорбции (ТПД). Поскольку значения объемных концентраций, получившиеся в реальных сплавах, и при моделировании несколько различаются, модельные и спектроскопические результаты собраны в разных таблицах (3, 4 и 5 соответственно). Отметим, что для жидкого состояния сплава Cu–Ag–Sn, содержащего 1 ат.% Ag и Sn, значения связи поверхностных атомов меди и серебра близки к соответствующим значениям энергии активации десорбции. Для атомов олова, последняя больше чем энергия связи; причиной этого может быть различие поверхностных фаз на основе олова при моделировании и в ТПД эксперименте.

Таблица 3

**Энергия связи поверхностных атомов по данным моделирования.  
Твердое состояние,  $T = 750$  К**

	Об. конц.	$E_{св}$ , эВ	Об. конц.	$E_{св}$
Cu	98,4	3,66	90,8	3,73
Ag	0,7	3,24	4,7	3,23
Sn	0,9	2,37	4,5	2,49

Таблица 4

**Энергия связи поверхностных атомов по данным моделирования.  
Жидкое состояние,  $T = 1500$  К**

	Об. конц.	$E_{св}$ , эВ	Об. конц.	$E_{св}$
Cu	97,9	3,13	90,7	3,53
Ag	1,1	2,73	4,7	2,85
Sn	1,0	2,45	4,6	3,12

Таблица 5

**Энергия активации десорбции по данным ТПД для твердого (1000—1100 К)  
и жидкого (1400—1450 К) состояний сплава Cu–Ag–Sn**

	Об. конц.	$E$ , эВ
Cu	98,0	$3,2 \pm 0,3$
Ag	1,0	$2,6 \pm 0,5$
Sn	1,0	$3,2 \pm 0,5$

### 2.3. Структурные характеристики

Напомним, что в двойных сплавах в поверхности образовывались островковые структуры с соразмерными подложке (то есть поверхности меди) двумерными решетками. Для сплавов Cu–Sn возможно было выделение зигзагообразных двумерных цепочек. В поверхности тройных сплавов Cu–Ag–Sn также наблюдается образование цепочек, но с шахматным порядком, где атомы Sn «сшивают» атомы Ag. Даже по значениям концентраций видно, что эти цепочки могут занимать до 2/3 поверхности. На микрокартинах видно, что цепочки разветвленные для твердой поверхности и короткие (ок. 3 ат.) для жидкой поверхности. При любых значениях объемных концентраций атомов Sn в поверхности больше, чем Ag.

Для 1 %-х сплавов в поверхности практически отсутствуют связи Sn–Sn, для 5%-х сплавов — связи Ag–Ag. Хотя связи Sn–Sn, видимо, выгоднее, чем Ag–Ag, но при малых поверхностных концентрациях еще возможно максимальное увеличение числа связей с атомами Cu в поверхности, а при больших необходима реализация связей «примесь–примесь», и в качестве этой примеси уже лучше олово. Цепочки из 2—3 атомов Ag и Sn наблюдаются и в объеме в твердом состоянии. Для жидкости преобладают изолированные атомы. Кроме того, в объеме жидких сплавов наблюдаются вакансии. В результате этого координационное число ближайших соседей снижается с 12 до 10.

В поверхности твердых трехкомпонентных сплавов обнаружен интересный эффект уплотнения атомов Cu в плоскости поверхности, сопровождающийся увеличением промежутка между цепочками Sn–Ag–...–Sn и атомами меди. В двухкомпонентных системах наблюдалось сжатие первого межслойного промежутка. Видимо, по сути, это одинаковые явления по компенсации уменьшения числа ближайших соседей из-за наличия поверхности.

## Выводы

1. Разработана и опробована методика моделирования и статистического анализа поверхности трехкомпонентных систем на примере двух сплавов системы Cu–Ag–Sn.
2. По результатам проведенного моделирования обнаружено, что высокая поверхностная сегрегация Ag и Sn наблюдается и в трехкомпонентных сплавах: как в твердом состоянии, так и в жидком, т.е. имеется значительное превышение (в 10—30 раз) их поверхностной концентрации над объемной. Поверхностные концентрации серебра и олова в жидком состоянии сплава меньше, чем в твердом.
3. Значения энергий связи поверхностных атомов Cu и Ag близки к соответствующим значениям энергии активации термодесорбции
4. Поверхностные концентрации для всех температур и объемных содержаний находятся вблизи значений  $1/3$ , что предварительно позволяет говорить об образовании специфической поверхностной фазы.
5. Преобладающая поверхностная фаза в системе Cu–Ag–Sn может быть охарактеризована так: при малом содержании примесных элементов атомы Cu в поверхности имеют тенденцию группироваться вместе на расстояниях, немного больших  $a_0/\sqrt{2}$  (минимальное межатомное расстояние для ГЦК) от атомов Ag и Sn, собранных в цепочках с шахматным порядком с преобладанием атомов Sn (где  $a_0$  — постоянная решетки меди); при больших — образование в одном поверхностном слое трех перекрывающихся решеток (Cu, Ag, Sn) со структурой  $p(3 \times 3)$  относительно подложки Cu(111). Последнее соответствует с одной стороны, минимуму энергии, с другой — максимальному значению энтропии (поскольку при такой структуре не наблюдается связей Cu–Cu, Ag–Ag, Sn–Sn), то есть стабильная фаза должна обладать минимальной свободной энергией.

Работа была выполнена при поддержке грантов Минобразования РФ (№ Т00–5.1–3007 (в части моделирования)) и РФФИ (гранты № 01–03–96473 (спектроскопический эксперимент), № 01–03–96420 (статистический анализ))

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Wynblatt P. Computer simulation of phase transitions associated with surface miscibility gaps // Surf. Sci., 1990. V. 240. P. 245—252.
2. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Алексеева Т.О., Чудаков А.Е. Поверхностные фазы серебра в кристаллических и жидких сплавах Cu $_{1-x}$ Ag $_x$  ( $x = 0,005 \dots 0,13$ ) // ДАН, 1998. Т. 364. № 1. С. 72—74.
3. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова; Челябинск: ЧГТУ, 1996. 273 с.
4. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О. Влияние фазовых переходов на термодесорбцию и поверхностную сегрегацию олова в сплавах системы Cu–Sn // ФММ, 1994. Т. 77. № 3. С.125—132
5. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Чудаков А.Е. Поверхностные фазы олова в сплавах (100) Fe–Sn и Cu–Sn // ДАН, 1998. Т. 363. № 2. С. 198—200.
6. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method // Phys. Rev. B., 1984. V. 29. № 12. P. 6443—6453.
7. Чудаков А.Е., Вяткин Г.П. и др. Моделирование поверхностной сегрегации. Препринт. Челябинск: ЧГТУ, 1997. 58 с.
8. Чудаков А.Е. Статистические модели поверхностного слоя сплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Fe–Sn. — Автореф. дисс. ... канд. физ.–мат. наук. ЮУрГУ, Челябинск, 1998.