

## СОВМЕСТНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ СЕРЕБРА И ОЛОВА В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ Cu–Ag–Sn

А.В. Гусев, С.И. Морозов, А.Е. Чудаков

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: gusevav@susu.ru

Выполнено исследование сплавов Cu–Ag–Sn методами ТПД и статистического моделирования. Представлены результаты ТПД эксперимента по совместной поверхностной сегрегации атомов Ag и Sn в разбавленных растворах серебра и олова в меди в поликристаллическом и жидком состояниях. Приведены также данные компьютерного моделирования поверхности этих сплавов методом Монте-Карло в сочетании с методом погруженного атома.

Ключевые слова: температурно-программируемая десорбция (ТПД); метод Монте-Карло; метод погруженного атома; медь; серебро; олово.

### Экспериментальное исследование поверхности сплавов Cu–Ag–Sn методом ТПД

Исследуемые сплавы выплавлены в индукционной печи в атмосфере гелия марки ВЧ из бескислородной меди (99,99 % Cu) и чистых металлов Ag (99,999 %) и Sn (99,999 %). С целью гомогенизации металла делали 10 мин выдержку расплава при 1500 К и последующий отжиг в течение двух часов при 1100 К. Очистка исследуемой поверхности перед регистрацией ТПД спектров достигалась путем неоднократных нагревов образца в вакуумной камере масс-спектрометра до температуры 1300 К, а также при первом плавлении металла [1]. В методе ТПД измеряли потоки термодесорбции различных компонентов с поверхности металла, как при его нагреве с постоянной скоростью  $\sim 7$  К/с, так и при последующем охлаждении. Измеряли потоки частиц для следующих линий масс спектра: 63 и 65 а.е.м. (Cu); 53,5 и 54,5 ( $\text{Ag}^{2+}$ ); 107 и 109 ( $\text{Ag}^+$ ); 120 (Sn) и 152 ( $\text{SnO}_2$ ).

Результаты эксперимента представлены в виде ТПД спектров – зависимостей потока десорбции  $I$  частиц определенного вида от температуры. Для определения величин энергии активации термодесорбции  $E$  и поверхностной концентрации  $\Theta$  компонентов сплава ТПД спектры строили в координатах  $\ln(I\sqrt{T}) - 1/T$  (рис. 1), в которых каждый линейный участок спектра соответствует постоянной поверхностной концентрации всех компонентов в данном температурном интервале.

Низкотемпературные участки ТПД спектров (1070...1170 К) соответствуют малой скорости термодесорбции атомов, что не приводит к заметному уменьшению их поверхностных концентраций. В этом первом состоянии поверхности поликристалла энергия активации десорбции ато-

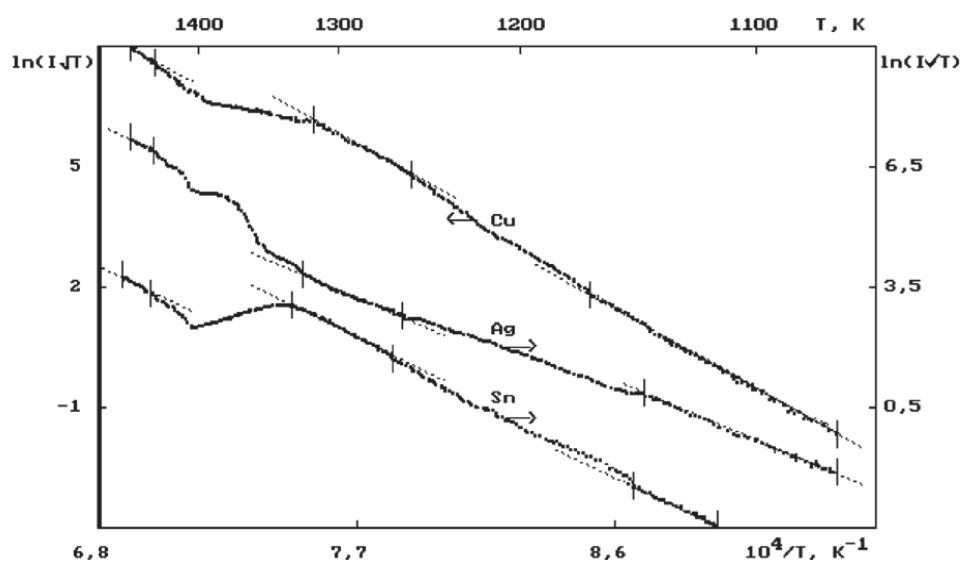


Рис. 1. ТПД спектры компонентов сплава  $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$ ; температура ликвидус  $T_L = 1350$  К, температура солидус  $T_C \approx 1300$  К

мов – компонентов сплава составляет  $E_{Cu}=(3,4\pm 0,1)$  эВ,  $E_{Sn}=(3,3\pm 0,2)$  эВ,  $E_{Ag}=(2,6\pm 0,2)$  эВ. Полученные значения оказались близкими к соответствующим величинам  $E$  для чистых металлов [1, 2]. Это позволяет сделать вывод о ближайшем атомном окружении десорбирующихся частиц: их десорбция происходит из областей поверхности сплава, обогащенных данным компонентом, т.е. из обособленной поверхностной фазы.

В предликвидусной области температур (1270...1330 К) реализуется второе поверхностное состояние. При переходе к нему значительно снижается рост потока термодесорбции (ТД) атомов Ag (наклон участка ТПД спектра) при одновременном дополнительном росте потоков десорбции  $I_{Cu}$  и  $I_{Sn}$ . Причиной этого является уменьшение поверхностной концентрации  $N_{Ag}$ ; по-видимому, атомы серебра образуют преимущественно немногослойные островки, в отличие от поверхностной фазы на основе олова.

При плавлении металла наблюдаются значительные изменения потоков десорбции серебра и олова противоположного характера: рост  $I_{Ag}$  в 2,5 раза и снижение  $I_{Sn}$  в 4 раза. Это свидетельствует о том, что при переходе к жидкому состоянию сплава резко изменяется степень поверхностной сегрегации Ag и Sn в разбавленных растворах на основе меди. При этом островки поверхностной фазы, содержащей олово, по-видимому, растворяются в объеме расплава.

Объемный фазовый переход кристаллизации металла сопровождается ростом потоков десорбции атомов Ag и Sn, но он проявляется различно. Так, для атомов Ag наблюдается узкий пик скорости десорбции, который, по-видимому, вызван стимулированием поверхностной сегрегации серебра протеканием объемного фазового перехода [1]; при этом скачкообразно увеличивается степень заполнения поверхности атомами серебра:  $\Theta_{Ag}$ . Стимулирование процесса десорбции атомов Ag осуществляется благодаря дополнительному возбуждению атомов теплотой сегрегации – энергией, которая выделяется при интенсивной поверхностной сегрегации серебра [1]. А для олова при кристаллизации металла происходит плавный рост потока десорбции  $I_{Sn}$ , вследствие восстановления степени заполнения поверхности  $\Theta_{Sn}$  до значения, соответствующего поликристаллу.

Третье состояние поверхности расплава ограничено надликвидусной областью температур: интервал 1430...1450 К. В ТПД эксперименте эта область выбрана достаточно малой, чтобы при высокой скорости десорбции атомов Ag и Sn для разбавленных растворов этих компонентов сохранить объемный состав образца, с целью получения воспроизводимых результатов в серии ТПД спектров.

По ТПД спектрам оценили степени заполнения поверхности  $\Theta_i$  как относительные мольные концентрации компонентов, определяемые формулой:

$$\Theta_i = N_i / (N_{Cu} + N_{Ag} + N_{Sn}), \quad (1)$$

где  $N_i$  – число атомов  $i$ -го компонента в первом атомном слое.

Для оценки  $\Theta_i$  необходимы следующие величины:  $a_i^{(j,k)}$  – отношения интенсивностей потоков десорбции в  $j$ - и  $k$ -состояниях поверхности, порядки десорбции частиц  $x_i$  и эффективные площади  $\sigma_i$ , занятые атомом каждого компонента в поверхностном слое [3]. Значения  $x = 1$  для всех атомов: Cu, Ag и Sn; несмотря на то, что серебро и олово в поверхностном слое сплава образуют островковые структуры [4], энергетически выгодной является десорбция атомов Ag и Sn с поверхности островков, а не с их периметра.

Для определения отношений эффективных площадей атомов в поверхностном слое использовали соотношения радиусов атомов, найденные по параметрам кристаллической решетки монокристаллов, соответственно:

$$\sigma_2/\sigma_1 = 1,2, \quad \sigma_3/\sigma_1 = 1,2, \quad \sigma_3/\sigma_2 = 1,0, \quad (2)$$

где индекс 1 – для атомов Cu, 2 – атомов Ag, 3 – атомов Sn.

Параметры ТПД спектров  $a_i^{(j,k)}$ , определяемые равенствами (3):

$$a_i^{(1,2)} = I_i^{(1)} / I_i^{(2)} = N_i^{(1)} / N_i^{(2)}, \quad a_i^{(2,3)} = I_i^{(2)} / I_i^{(3)} = N_i^{(2)} / N_i^{(3)}, \quad (3)$$

атомов Cu, Ag и Sn находили, экстраполируя линейные участки ТПД спектров к одной температуре. Совместный анализ этих ТПД спектров выявляет три состояния поверхности сплавов, каждому из которых соответствует линейный участок спектра с постоянной поверхностной концентрацией всех компонентов в данном температурном интервале. Для расчета по результатам эксперимента степени заполнения  $\Theta_i$  поверхности металла использовали отношения потоков термо-

десорбции атомов Cu, Ag и Sn, найденные из ТПД спектров при температурах  $T_1 = 1200$  К ( $a_i^{(1,2)}$ ) и  $T_2 = 1400$  К ( $a_i^{(2,3)}$ ), для двух последовательных состояний поверхности (табл. 1).

Таблица 1  
Отношения потоков термодесорбции частиц  $a_i^{(j,k)}$  для различных состояний поверхности сплава  $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$

Коэффициенты $a_i^{(j,k)}$ для расчета степеней заполнения поверхности компонентами сплава					
Cu		Ag		Sn	
$a_1^{(1,2)}$	$a_1^{(2,3)}$	$a_2^{(1,2)}$	$a_2^{(2,3)}$	$a_3^{(1,2)}$	$a_3^{(2,3)}$
0,80±0,05	1,10±0,05	2,60±0,10	0,40±0,05	0,70±0,05	4,10±0,10

С использованием этих данных по формулам проведен расчет величин  $\Theta_i$  – степени заполнения поверхности компонентами сплава Cu–Ag–Sn, содержащего в объеме по 1,0 ат.% Ag и Sn, в трех поверхностных состояниях: первое и второе из них относятся к поликристаллу, а третье – к жидкому металлу. Результаты расчетов величин  $\Theta_i$  для этого сплава приведены в табл. 2.

Этот расчет показал, что заполнение поверхности фазой серебра снижается при нагреве металла от  $\Theta_1 = 0,26$  до  $\Theta_2 = 0,10$ , а в жидком состоянии вновь достигает  $\Theta_3 = 0,24$ . По-видимому, во втором состоянии поверхностная фаза серебра находится в равновесии с приповерхностным слоем сплава, обедненным серебром вследствие его интенсивной сегрегации при непрерывной десорбции атомов Ag. В связи с этим для оценки доли поверхностных фаз провели второй расчет на основе параметров ТПД спектров для двух состояний поверхности: низкотемпературного поликристаллического (1) и жидкого (3). Результаты этих двух расчетов практически совпадают.

Таблица 2  
Состав поверхности сплава  $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$  в различных температурных интервалах

Температурный интервал поверхностного состояния, К	Степень заполнения $\Theta_i$ поверхности компонентами сплава		
	Ag	Sn	Cu
1070...1170, поликристалл	0,26±0,03	0,10±0,02	0,62±0,07
1270...1330, поликристалл	0,10±0,02	0,14±0,02	0,78±0,07
1430...1450, расплав	0,24±0,05	0,03±0,01	0,70±0,10

В поликристаллическом состоянии сплава  $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$  примерно третья часть его поверхности заполнена атомами Ag и Sn ( $\Theta_{\text{Ag}} = 0,26$ ;  $\Theta_{\text{Sn}} = 0,10$ ), в жидком состоянии преобладает поверхностная фаза серебра ( $\Theta_{\text{Ag}} = 0,24$ ), а заполнение оловом снижается до  $\Theta_{\text{Sn}} = 0,03$  (рис. 2).

### Статистическое моделирование поверхностного слоя сплавов Cu–Ag–Sn

Компьютерное моделирование поверхностного слоя сплавов, выполненное методом Монте-Карло в сочетании с методом погруженного атома (МПА), предпринято с целью подтверждения предложенных в результате ТПД эксперимента структурных моделей поверхности сплавов в твердом и жидком состояниях.

Метод МПА выбран в качестве основного средства описания энергии межатомного взаимодействия, исходя из анализа особенностей поверхностного слоя. С одной стороны, он позволяет рассчитывать многие поверхностные свойства: поверхностное натяжение, релаксацию и реконструкцию поверхностей, поверхностную сегрегацию и структуру поверхностных фаз. С другой стороны, метод позволяет вычислять и ряд объемных свойств: структуру жидких металлов и сплавов, а также структуру границ зёрен и межфазных границ, диффузию, температурное расширение и др. Моделирование этих объемных свойств можно проводить в равновесии с поверхностью, в одном вычислительном эксперименте. Привлекательной стороной метода является тот факт, что входными параметрами моделирования поверхностного слоя являются только объемные свойства монокристаллов. Выбранный метод достаточно универсален: с его помощью моделировали *s*-, *p*-, *d*-элементы, металлы и неметаллы, чистые и в химических соединениях. МПА успешно работает в рамках и метода Монте-Карло, и молекулярной динамики. МПА вычислительно эффективен, по затратам времени он сравним с подходом парных модельных потенциалов.

В алгоритме моделирования Монте-Карло МПА служит одной из процедур: средством вычисления энергии межатомного взаимодействия ансамбля. Она является суммой энергии притя-

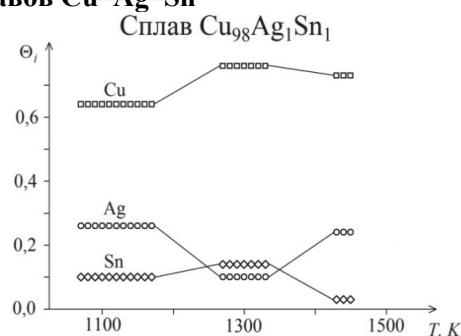


Рис. 2. Степень заполнения  $\Theta_i$  поверхности компонентами сплава

жения данного атома к остальным и энергии отталкивания, равной полусумме парных взаимодействий кулоновского отталкивания положительных ионов. Энергию притяжения представляют в виде характеристической для каждого элемента функции электронной плотности:  $F_i(\rho_i)$ , создаваемой соседними атомами в точке, где находится данный атом. В результате энергия межатомного взаимодействия представляется в виде:

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}). \quad (4)$$

Здесь первое слагаемое есть энергия притяжения данного атома к остальным – энергия внедрения, её аргумент  $\rho_i$  – это суммарная электронная плотность, создаваемая в точке, где находится данный атом; второе слагаемое – энергия кулоновского отталкивания.

Конкретный вид вычислительного алгоритма зависит от используемого термодинамического ансамбля. В настоящей работе моделирование проведено в каноническом ансамбле (N,V,T). Изменения атомных конфигураций осуществляли не только малыми смещениями атомов в ячейке моделирования, но и обментами атомов, что значительно ускоряет достижение состояния равновесия. Для каждой рассмотренной объемной концентрации и температуры перед усреднением было проведено от 1,0 до 2,5 млн атомных конфигураций, хотя равновесие наблюдалось уже примерно на 500-тысячном шаге. Температуры для моделирования твердого и жидкого металла были выбраны  $T_1 = 750$  К и  $T_2 = 1500$  К, чтобы можно было сравнивать результаты с полученными ранее для двойных сплавов [5].

С учётом масштаба взаимодействий, присущего методу МПА, определены минимально допустимые размеры вычислительной ячейки. Они 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 поверхностная концентрация, в среднем по многим конфигурациям, получалась с точностью до целых значений (в атомных процентах), что вполне приемлемо, с учетом больших значений поверхностных концентраций.

Набор параметров, описывающих в МПА отталкивательное взаимодействие атомов, определен, в основном, в процессе моделирования упругих свойств монокристаллов. Для этого в предварительных расчётах было достаточно воспроизвести упругие и вакансионные свойства чистых элементов или их сплавов с получением набора параметров, описывающих эти элементы в рамках метода МПА. Эти параметры данного элемента не изменяются при переходе от расчета объемных свойств к поверхности, а также при переходе от чистого вещества к сплавам. Для атомов Cu и Ag параметры заимствованы из работы [6], а для Sn определены по упругим постоянным чистого Ag и сплава Ag – 3,18 ат.% Sn [5].

В целом реализованная методика моделирования Монте-Карло с вычислением энергии по методу МПА позволяет проводить расчёты разнообразных свойств металла. Для сплавов она позволила оценить степень поверхностной сегрегации компонентов, получить характеристики поверхностных структур и профили концентрации компонентов сплава.

Достаточно информативной характеристикой исследованных сплавов является энергия связи поверхностных атомов  $E_{св}$ , – именно эта величина равна энергии активации термодесорбции  $E$ , измеряемой в ТПД эксперименте. Результаты моделирования и экспериментальные значения представлены в табл. 3.

Отметим, что для жидкого состояния сплава Cu–Ag–Sn, содержащего по 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.

Эволюция структуры поверхности по мере моделирования сопровождалась выходами атомов в адсорбционный слой и поэтому значение поверхностной концентрации представляет собой сумму концентраций в первом слое 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 их величины значительно отличаются от поверхностных концентраций.

Таблица 3  
Энергия связи поверхностных атомов  $E_{св}$  и энергия активации термодесорбции  $E$  компонентов сплавов Cu–Ag–Sn в различных температурных интервалах

Состав сплава	Температурный интервал	Метод определения	Энергия $E_{св}$ и $E$ компонентов сплава, эВ		
			Cu	Ag	Sn
Cu <sub>98</sub> Ag <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> В моделировании: (0,9±0,2) ат.% Ag (0,9±0,1) ат.% Sn	750 К, кристалл	модель	3,7±0,3	3,2±0,3	2,4±0,2
	1070...1170 К, поликристалл	ТПД эксперимент	3,4±0,1	2,6±0,2	3,3±0,2
	1500 К, расплав	модель	3,1±0,3	2,7±0,3	2,5±0,2
	1430...1450 К, расплав	ТПД эксперимент	3,4±0,5	2,6±0,5	3,3±0,5
Cu <sub>91</sub> Ag <sub>4,5</sub> Sn <sub>4,5</sub>	750 К, кристалл	модель	3,7±0,3	3,2±0,3	2,5±0,2
	1500 К, расплав		3,5±0,3	2,9±0,3	3,1±0,3

Таблица 4  
Состав поверхности сплавов Cu–Ag–Sn в различных температурных интервалах

Состав сплава	Температурный интервал	Метод определения	Степень заполнения $\Theta_i$ поверхности		
			Ag	Sn	Cu
Cu <sub>98</sub> Ag <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> В моделировании: (0,9±0,2) ат.% Ag (0,9±0,1) ат.% Sn	750 К, кристалл	модель	0,27±0,05	0,31±0,05	0,40±0,07
	1070...1170 К, поликристалл	ТПД эксперимент	0,26±0,03	0,10±0,02	0,62±0,07
	1500 К, расплав	модель	0,08±0,02	0,14±0,03	0,80±0,10
	1430...1450 К, расплав	ТПД эксперимент	0,24±0,05	0,03±0,01	0,70±0,08
Cu <sub>91</sub> Ag <sub>4,5</sub> Sn <sub>4,5</sub>	750 К, кристалл	модель	0,32±0,05	0,33±0,05	0,31±0,05
	1500 К, расплав		0,26±0,05	0,30±0,05	0,50±0,10

В моделировании для твердого состояния сплава Cu<sub>98</sub>Ag<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub> поверхностные концентрации серебра и олова составляют ≈30 ат.%, что для атомов Ag близко к результатам ТПД эксперимента; для жидкого состояния этого сплава вычисление дает снижение поверхностных концентраций в 2–3 раза: до 8 ат.% Ag и 14 ат.% Sn. Таким образом, и ТПД эксперимент, и моделирование показывают превышение в 10–30 раз поверхностных концентраций Ag и Sn над объемными величинами, как в твердом, так и в жидком состоянии сплава.

Моделирование позволило получить микроскопические картины поверхности сплавов. В результате можно выделить структуры, специфичные для твердого и жидкого состояния металла.

В поверхности кристалла (111)Cu(Ag) (рис. 3) атомы меди и серебра группируются в отдельных поверхностных фазах. Атомы Ag образуют структуры p(1x1), а также наблюдается вытеснение отдельных атомов Ag в адсорбционные состояния над поверхностью. Для расплава характерна поверхность на основе меди, более гладкая, без четко выраженного адслоя; значительная доля атомов Ag пребывает отдельно от других атомов серебра, т.е. в окружении атомов меди.

Для поверхности кристалла (100) Cu (Sn) (рис. 4) выявлено, что наиболее устойчива структура c(2x2)Sn, а в поверхности (100) и в жидком состоянии – структура p(1x2)Sn. Обе поверхност-

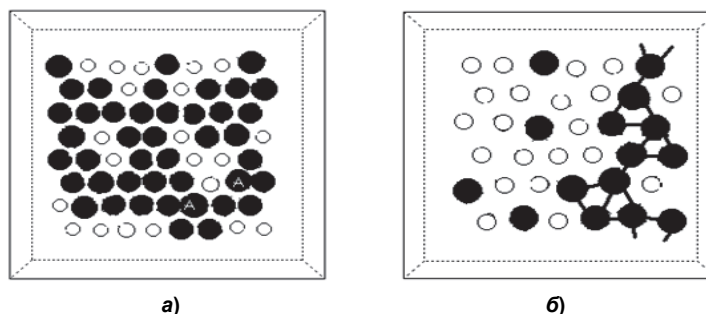


Рис. 3. Структура поверхности сплава Cu-3 ат.% Ag: а) поверхность (111)Cu(Ag) при  $T_1 = 750$  К, "А" – адатомы Ag; б) расплав при  $T_2 = 1500$  К

ные структуры примерно эквивалентны, поскольку отражают одновременную выгодность образования связей Sn–Sn и чередования атомов Cu и Sn; возможно сочетание этих структур.

Полученные в ходе моделирования профили концентрации (рис. 5) дополняют сведения о поверхностной сегрегации. Для атомов Sn, в отличие от Ag, не наблюдаются адсорбционные состояния над первым монослоем, но во 2-м, 3-м и даже в 4-м слоях имеется избыток атомов олова по сравнению с объемной концентрацией. Сопоставление микроструктур поверхностного слоя и профилей подтверждает двухслойное размещение атомов Sn в кристаллическом состоянии сплавов Cu–Sn.

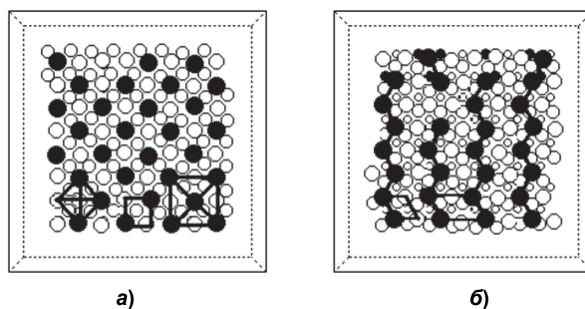


Рис. 4. Структура поверхностных фаз в сплавах Cu–Sn: а) фаза  $c(2 \times 2)$ ; б) фаза  $p(1 \times 2)$ . На рис. 4. а) показаны следующие элементарные ячейки: 1 – поверхностного слоя; 2 – ячейка ГЦК; 3 – поверхностной фазы олова

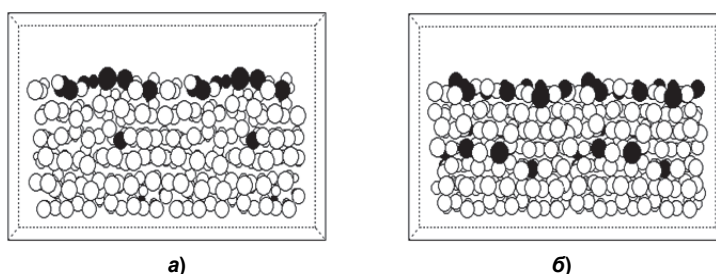


Рис. 5. Микроскопический профиль концентрации Sn в расплавах Cu–Sn при  $T=1500$  К: а) 3,0 ат.% Sn; б) 0,5 ат.% Sn; атомы Sn – чёрного цвета

Таким образом, в поверхности двойных сплавов образуются островковые структуры с соразмерными подложке (т.е. поверхности меди) двумерными решетками. Для сплавов Cu–Sn выделяются зигзагообразные двумерные цепочки. 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 можно заметить, что эти цепочки занимают до  $2/3$  поверхности. На микрокартинах видно, что цепочки на поверхности кристалла разветвленные, а на поверхности расплава – короткие, состоящие обычно из трех атомов.

Для сплава  $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$  в поверхности практически отсутствуют связи Sn–Sn, а для  $\text{Cu}_{91}\text{Ag}_{4,5}\text{Sn}_{4,5}$  – связи Ag–Ag. Цепочки из 2–3 атомов Ag и Sn наблюдаются и в объеме – в твердом состоянии, а в жидкости преобладают изолированные атомы. Кроме того, в объеме жидких сплавов наблюдаются вакансии. Вследствие 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 двойных системах наблюдалось сжатие первого межслойного промежутка. По сути, это одинаковые явления по компенсации уменьшения числа ближайших соседей в поверхности.

В целом, модельные результаты, полученные в этой системе, находятся в количественном согласии с расчётами поверхностной концентрации на основе данных ТПД эксперимента, и дополняют их новой информацией о структуре. В частности, высокое значение концентрации олова во втором слое модели подтверждает гипотезу о двухслойном характере сегрегации олова.

Информацию о структуре поверхностных фаз дает совокупность следующих экспериментальных данных: величин  $\Theta$  для Ag и Sn, значения порядков десорбции  $x = 1$ , а также характер изменений  $\Theta$  при переходе от первого состояния поверхности ко второму и затем – к расплаву. Анализ этих результатов приводит к следующему заключению.



Поверхностная фаза на основе Ag и в поликристаллическом состоянии, и в жидком представляет собой плоские, практически монослойные островки, по-видимому, со структурой  $p(1 \times 1)$ , как и в двойных растворах Cu(Ag) [5]. При кристаллизации металла наблюдаются пики стимулированной десорбции, при этом скачкообразно увеличивается заполнение поверхности  $\Theta_{Ag}$ , в том числе, происходит заполнение адсорбционных надповерхностных состояний.

Атомы олова образуют трехмерную поверхностную фазу, для которой степень заполнения поверхности поликристалла  $\Theta_1 \approx \Theta_2 = 0,10$  остается неизменной в широком температурном интервале (1070...1330 К). Эта поверхностная фаза на основе олова становится неустойчивой на поверхности расплава и вновь образуется при кристаллизации металла: при этом восстанавливается величина  $\Theta_{Sn}$  до значения, соответствующего поликристаллу при его нагреве. Дальнейшее охлаждение металла, как и его нагрев в этом температурном интервале, практически не изменяет  $\Theta_{Sn}$ , что возможно в случае многослойных островков фазы, содержащей олово.

### Выводы

1. ТПД эксперимент для сплава  $Cu_{98}Ag_1Sn_1$  выявил следующее. Во-первых, по измеренным значениям энергии активации термодесорбции  $E$  сделан вывод о ближайшем атомном окружении десорбирующихся частиц: их десорбция происходит из областей поверхности сплава, обогащенных данным компонентом. Во-вторых, изменения потоков десорбции атомов Ag и Sn при нагреве металла и плавлении – кристаллизации приводит к заключению, что атомы Ag образуют, в основном, немногослойные островки.

2. Разработана и реализована методика моделирования поверхности тройных разбавленных растворов Cu(Ag,Sn) методом Монте-Карло с вычислением энергии межатомного взаимодействия по МПА. Использование метода МПА позволило избежать априорных предположений о составе и структуре поверхности сплавов.

3. Основные результаты компьютерного моделирования поверхности сплавов  $Cu_{100-2x}Ag_xSn_x$  (1,0 и 5,0 ат.%) заключаются в следующем. Энергия связи поверхностных атомов  $E_{св}$  близка к экспериментальным энергиям активации термодесорбции  $E$  для атомов Cu и Ag, но существенно отличается для атомов олова; причиной этого является различие поверхностных фаз олова при моделировании (Sn) и в ТПД эксперименте. Во-вторых, в моделировании для твердого состояния сплава  $Cu_{98}Ag_1Sn_1$  поверхностные концентрации  $\Theta_{Ag} \approx \Theta_{Sn} = 30$  ат.%, что для атомов Ag близко к результатам ТПД эксперимента; в расплаве степень поверхностной сегрегации снижается до 8 ат.% Ag и 14 ат.% Sn. И ТПД эксперимент, и моделирование дают превышение в 10 – 30 раз поверхностных концентраций Ag и Sn над объемными величинами, как в твердом, так и в жидком состоянии сплава. В-третьих, в компьютерных моделях выявлены поверхностные структуры в виде зигзагообразных цепочек атомов Sn, которые чередуются с цепочками атомов Ag. Профили концентрации олова в сплавах подтверждают гипотезу о двухслойном характере сегрегации олова.

### Литература

1. Вяткин, Г.П. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова. – Челябинск: ЧГТУ, 1996. – 273 с.
2. Алексеева, Т.О. Поверхностная сегрегация при фазовых превращениях в бинарных металлических сплавах: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Т.О. Алексеева. – Челябинск, 1995. – 102 с.
3. Морозов, С.И. Высокотемпературные поверхностные фазы и фазовые переходы в сплавах Fe–Mn–C и Fe–C–S: дис. ... канд. физ.-мат. наук / С.И. Морозов. – Челябинск, 1997. – 106 с.
4. Гусев, А.В. 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 // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 2. – С. 15–18.
5. Чудаков, А.Е. Статистические модели поверхностного слоя сплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Fe–Sn: Дис. ... канд. физ.-мат. наук / А.Е. Чудаков. – Челябинск, 1998. – 101 с.
6. Foiles, S.M. Embedded-atom-method function for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Physical Review B. – 1986. – Vol. 33, no. 12. – P. 7983–7991.

*Поступила в редакцию 16 июля 2017 г.*

## COMBINED SEGREGATION OF SILVER AND TIN FROM THE SURFACE OF Cu–Ag–Sn TERNARY ALLOYS

A.V. Gusev, S.I. Morozov, A.E. Chudakov  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation  
E-mail: gusevav@susu.ru

The study of Cu–Ag–Sn ternary alloys by the methods of temperature-programmed desorption (TPD) and statistical modeling is carried out. The results of the TPD experiment on the combined surface segregation of Ag and Sn atoms in dilute solutions of silver and tin in copper in polycrystalline and liquid states are presented. It was found out that the desorption of particles from the surface of the alloy occurs from regions enriched with this component. In addition, the silver atoms form, in the main, slightly layered islets. Data are also provided for computer simulation of the surface of these alloys by the Monte Carlo method in combination with the embedded atom method (EAM). Using the EAM method, it was possible to avoid a priori assumptions about the composition and structure of the alloy surface. Simulation showed that the binding energy of surface atoms is close to the experimental activation energies of thermal desorption for Cu and Ag atoms. But there is a significant difference for tin atoms. Secondly, in the modeling for the solid state of the Cu<sub>98</sub>Ag<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub> alloy, the surface concentrations of  $\Theta_{Ag} \approx \Theta_{Sn} = 30$  at.%, which for Ag atoms are close to the results of the TPD experiment. In the melt, the degree of surface segregation is reduced to 8 at.% Ag and 14 at.% Sn. Both the TPD experiment and the simulation give an excess of 10 to 30 times the surface concentrations of Ag and Sn over bulk values, both in the solid and in the liquid state of the alloy. Third, computer models reveal surface structures in the form of zigzag chains of Sn atoms, which alternate with chains of Ag atoms. The profiles of tin concentrations in alloys confirm the hypothesis of a two-layered character of segregation of tin.

*Keywords:* temperature-programmed desorption (TPD); Monte Carlo method; embedded atom method; copper; silver; tin.

### References

1. Vyatkin G.P., Privalova T.P. *Poverkhnostnaya segregatsiya i desorbtsiya pri fazovykh perekhodakh v metallakh* (Surface segregation and desorption during phase transitions in metals). Chelyabinsk, ChGTU Publ., 1996, 273 p. (in Russ.).
2. Alekseeva T.O. *Poverkhnostnaya segregatsiya pri fazovykh prevrashcheniyakh v binarnykh metallicheskiykh splavakh: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk* (Surface segregation in phase transformations in binary metal alloys: cand. phys. and math. sci. diss.). Chelyabinsk, 1995, 102 p. (in Russ.).
3. Morozov S.I. *Vysokotemperaturnye poverkhnostnye fazy i fazovye perekhody v splavakh Fe–Mn–C i Fe–C–S: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk* (High-temperature surface phases and phase transitions in Fe–Mn–C and Fe–C–S alloys: cand. phys. and math. sci. diss.). Chelyabinsk, 1997, 106 p. (in Russ.).
4. Gusev A.V., Morozov S.I., Privalova T.P., Chudakov A.E. *Izvestiya ChNTs UrO RAN Publ.*, 2003, Issue 2, pp. 15–18. (in Russ.).
5. Chudakov A.E. *Statisticheskie modeli poverkhnostnogo sloya splavov Cu–Ag, Cu–Sn i Fe–Sn: Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk* (Statistical models of the surface layer of Cu–Ag, Cu–Sn, and Fe–Sn alloys: cand. phys. and math. sci. diss.). Chelyabinsk, 1998, 101 p. (in Russ.).
6. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method function for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys. *Physical Review B*, 1986, Vol. 33, no. 12, pp. 7983–7991. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.7983

Received July 16, 2017