

САПОЖНИКОВ Геннадий Вячеславович

РАЗВИТИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И
РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСПЛАВОВ NI-P

Специальность 01.04.01. – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Удмуртском государственном университете

- Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,
профессор **Шабанова Ирина Николаевна**
- Научный консультант** кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Холзаков Александр Владимирович
- Официальные оппоненты:** доктор технических наук,
профессор **Цепелев Владимир Степанович**
- кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Бельтюков Анатолий Леонидович
- Ведущая организация:** ГОУ ВПО **Воронежский
государственный университет**

Защита состоится “14” апреля 2006 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.275.03 при Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, г.Ижевск, ул. Университетская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УдГУ.

Автореферат разослан “06” марта 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат физико-математических наук,
доцент

Крылов П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

При получении большинства металлов и сплавов важной стадией является жидкое состояние, которое во многом определяет формирование служебных характеристик материалов в твердом состоянии.

Реальные многокомпонентные металлические расплавы - это, как правило, неравновесные системы, структура которых связана со структурой фазовых составляющих исходных твердых материалов. Технический прогресс, выдвигая все более высокие требования к качеству металлов и сплавов, обусловил повышенный интерес исследователей к металлическим жидкостям.

К настоящему времени нет однозначной теории о строении металлических расплавов. Основной трудностью их исследования является ограниченная возможность экспериментальных методов. В основном, данные о строении жидкости могут быть получены косвенными методами - на основе результатов измерения физических свойств, зависящих от структуры.

Методом исследования строения конденсированных систем в данной работе является метод рентгеноэлектронной спектроскопии, который прежде всего является прямым методом изучения состава и химической связи в поверхностных слоях. Кроме того, рентгеновское излучение, которое служит для возбуждения фотоэлектрона, практически не создает повреждений в большинстве материалов, что нельзя сказать о методах, связанных с ионной или электронной бомбардировкой поверхности.

Метод рентгеноэлектронной спектроскопии дает уникальные возможности по исследованию химического строения сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. Повышенная информативность о поверхности обусловлена малой глубиной анализируемого слоя, который определяется длиной свободного пробега электронов в веществе и не превышает для металлов и сплавов десятков ангстрем.

Хотя история метода насчитывает несколько десятков лет, возможности метода далеко не исчерпаны. Расширение области применения метода РЭС невозможно без создания нового уникального научного оборудования, а также без разработки новых методик проведения эксперимента.

В связи с изложенным цель работы состояла в следующем:

Развитие метода РЭС для изучения изменения кластерного строения расплавов на основе никеля при изменении температуры и времени.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Развитие методики получения рентгеноэлектронных спектров расплавов систем на основе никеля при высоких температурах:

а) Определение оптимальных режимов нагрева твердого образца для получения расплавов и исследования термоструктурных превращений.

б) Установление оптимальных параметров сканирования рентгеноэлектронных спектров при исследовании структурных превращений и релаксационных процессов (последовательность исследуемых линий, время накопления сигнала в точке).

в) Применение метода РЭС для обнаружения окисления, появления на поверхности примесей из объема, а так же углерода от взаимодействия с графитовой подложкой во время эксперимента.

2. Применение метода РЭС совместно с теоретическими исследованиями электронной структуры и молекулярно-динамическим моделированием для изучения кластерной структуры Ni.

3. Изучение роли электронной структуры в кластерообразовании расплавов Ni-P с различным содержанием фосфора при изменении температуры и времени.

4. Разработка системы высокоскоростной параллельной регистрации электронных спектров для повышения разрешения по времени рентгеноэлектронного магнитного спектрометра для изучения быстропротекающих процессов на поверхности расплавов.

Объектами исследований являлись модельные бинарные расплавы $Ni_{1-x}P_x$ ($x = 15, 16, 19, 22, 24$) в интервале температур от $T_{пл}$ до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образцы получены и аттестованы в лаборатории аморфных сплавов ФТИ УрО РАН.

Научная новизна.

1. Впервые проведено экспериментальное и теоретическое исследование атомной и электронной структуры расплава никеля, подтвердившее его кластерную структуру.

2. В рамках жидкого состояния сплавов $Ni_{81}P_{19}$, $Ni_{84}P_{16}$, $Ni_{78}P_{22}$ показано существование скачкообразных изменений состава поверхностных слоев при изменении температуры, что на основании рентгеноэлектронных данных позволяет их интерпретировать как структурные превращения.

3. Впервые показано влияние межатомного взаимодействия в кластерах на температурный интервал устойчивого существования металлической жидкости.

4. В исследуемых системах показан осциллирующий характер релаксационных процессов во всех температурных областях расплавов Ni-P с различным содержанием фосфора.

5. Создана система высокоскоростной параллельной регистрации электронных спектров на основе микроканальных пластин для повышения разрешения по времени электронного магнитного спектрометра до 10^{-5} с.

Научная и практическая ценность.

1. Расширена область применения метода РЭС для изучения быстропротекающих процессов на поверхности расплавов на основе никеля с различным содержанием легирующего элемента.

2. Результаты исследований расплавов указывают пути решения вопросов управления химическим строением их поверхностных слоев и, как следствие, рядом свойств быстрозакаленных сплавов путем концентрационного и температурного модифицирования структуры исходного расплава.

3. Полученные данные способствуют дальнейшему развитию кластерной модели строения металлических расплавов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Развитие метода РЭС для изучения быстропротекающих процессов в жидких системах на основе никеля. Увеличение разрешения по времени электронного магнитного спектрометра с применением высокоскоростной параллельной регистрации электронных спектров.

2. Подтверждение кластерной модели строения жидкого состояния Ni экспериментальным и теоретическим изучением его атомной и электронной структуры.

3. Определяющая роль электронной структуры в образовании кластеров в жидком состоянии системы Ni-P при изменении концентрации компонентов.

4. Влияние межатомного взаимодействия в кластерах на температурный интервал устойчивого существования металлической жидкости.

5. Механизм процесса структурной релаксации для исследуемых расплавов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН (г.Ижевск, 2001);
2. 8-я Всероссийская Научная Конференция Студентов-физиков ВНКФ-8 (Екатеринбург, 2002);
3. Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН (г.Ижевск, 2002);

4. European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (Berlin, Germany, 2003);
5. 9th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (Uppsala, Sweden, 2003);
6. 9-я Всероссийская Научная Конференция Студентов-физиков ВНКСФ-9 (Екатеринбург, 2003);
7. Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2003);
8. Всероссийская конференция Физические свойства металлов и сплавов ФСМиС-2003 (Екатеринбург, 2003);
9. Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН (г.Ижевск, 2004)
10. Всероссийская конференция Металлы и шлаковые расплавы, МиШР-11 (Екатеринбург, 2004);
11. European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (Vienna, Austria, 2005);
12. The 3rd International Conference on Physics of Disordered Systems (Gdansk, Poland, 2005);
13. International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Aveiro, Portugal, 2005);
14. Школа-семинар "Нанотехнологии и наноматериалы - КоМУ 2005" (Ижевск, 2005).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 14 научных публикациях, представленных в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Диссертация изложена на 115 стр. машинописного текста, содержит 4 таблицы и 33 рисунка. В списке литературы приведено 96 цитируемых работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отмечается актуальность темы исследования, определена цель работы, сформулированы задачи, решаемые в диссертации. Выделены основные результаты, показана их научная новизна, научная и практическая ценность, приводятся основные положения, защищаемые в работе, излагается структура диссертации.

Первая глава содержит обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации, отмечаются особенности исследования поверхности жидких систем, которых нет при работе с твердыми образцами. Рассматриваются особенности расположения образца на подложке, приведены требования для остаточной атмосферы, проанализированы источники примесей на поверхности расплавов, поведение этих примесей при нагреве.

В работе освещены результаты исследований поверхности жидких систем различными современными методами. На основании проведенного литературного обзора делается вывод о необходимости развития прямых методов исследования химического строения поверхности расплавов металлических систем. Наиболее подходящим методом является метод рентгеноэлектронной спектроскопии.

Вторая глава является методической, в ней описываются основные принципы метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), его возможности, преимущества и недостатки. Метод РЭС позволяет исследовать сверхтонкие поверхностные слои конденсированных систем в условиях, не требующих сверхвысокого вакуума, а также является неразрушающим методом исследований, что особенно важно при исследовании метастабильных систем (расплавов металлических систем). Метод позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь элементов и определять ближнее окружение атомов. Поэтому метод РЭС является наиболее подходящим для решения поставленных задач.

Описан уникальный в мировой практике, автоматизированный рентгеноэлектронный магнитный спектрометр с горизонтальной ориентацией оси фокусирующих катушек [1]. Показано его преимущество по сравнению со спектрометрами с электростатической фокусировкой фотоэлектронов. Электростатическая фокусировка имеет ряд существенных ограничений. Практически невозможно проводить дополнительное воздействие на поверхность образца каким-либо способом, поскольку такое воздействие может привести к изменению фокусирующих свойств энергоанализатора. Невозможно исследование жидкого состояния, тем более при высоких температурах, где испарение может привести к искажению потенциалов фокусировки и выходу прибора из строя. Приводится описание конструкции и принципа действия прибора, камеры рентгеновской трубки и образцедержателя, энергоанализатора магнитного спектрометра, детектора электронов, системы компенсации внешних магнитных полей.

Установлены оптимальные режимы нагрева до исследуемых температур при изучении релаксационных процессов. Твердый аморфный образец помещался в

исследовательскую камеру спектрометра, производился его нагрев до температуры солидуса. Расплав выдерживался около часа и затем следовал его нагрев до исследуемых температур со скоростью 50 град/мин. Испарение с поверхности образца и состав остаточной атмосферы контролировались масс-спектрометром MX-7302.

Все рентгеноэлектронные исследования, результаты которых приведены ниже, выполнены с использованием характеристического излучения Al K_{α1,2} (1486 эВ, полуширина линии – 0,6 эВ). Исследовались валентные и остовные электронные уровни. При изучении равновесных процессов время съемки не ограничено и шаг по энергии можно было брать минимальный, соответствующий разрешению спектрометра. При изучении релаксационных процессов, когда время снятия спектра является ограниченным, было определено оптимальное время сканирования одной линии спектра 2 минуты. При этом шаг сканирования равнялся 0.5 эВ, а время накопления сигнала в каждой точке спектра – 3 сек. Кроме этого во время исследований расплавов проводился дополнительный контроль поверхности по обзорным спектрам с целью обнаружения окисления, появления на поверхности примесей из объема, а так же углерода от взаимодействия с графитовой подложкой.

Концентрация анализируемого элемента прямопропорциональна интегральной интенсивности спектра. Нас интересовало относительное изменение элементов на поверхности, поэтому результаты исследований приведены в единицах относительной интенсивности электронных спектров.

t, мин	1	2	3	20
δS, %	20	10	7	5

Проведена оценка погрешности при определении интегральной интенсивности электронных спектров δS в зависимости от времени их регистрации (таблица 1). Для количественной сравнительной оценки временных зависимостей изменения относительного состава поверхности используется параметр ξ – степень нестабильности относительной концентрации элемента на поверхности, определенный следующим образом:

$$\xi = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n(n-1)}}$$

где C_i – текущее значение отношения концентраций в i-той точке, \bar{C} – среднее значение отношения концентраций для n точек временной последовательности.

Одновременно с исследованием поверхности расплава методом РЭС проводилось моделирование кластерного строения методом TB-LMTO-ASA,

первопринципной [2] и классической молекулярной динамики. Целью данной части работы являлось экспериментальное и теоретическое решение фундаментальной проблемы физики конденсированного состояния: изучение кластерного строения жидкого никеля.

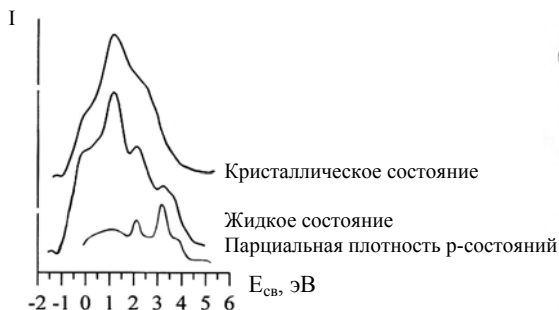


Рис.1. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос никеля в кристаллическом и жидком состоянии

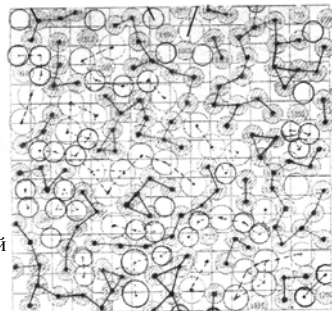


Рис.2. Строение сплава никеля в жидком состоянии при $T=1700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Сравнительное исследование валентных полос кристаллического и жидкого никеля, а так же расчет полной и парциальных плотностей p - и d -состояний жидкого никеля (рис.1.) выявили различие их электронной структуры и сильную гибридизацию p - и d -электронов в атомах расплава никеля, характерную для межатомного взаимодействия в кластерах и отсутствующую в кристаллическом состоянии. Сравнение формы валентной полосы расплава со спектрами валентных полос ультрадисперсных частиц никеля с различным размером показало их идентичность спектрам ультрадисперсных частиц размером несколько десятков ангстрем. Эти данные дают размер кластеров в расплаве никеля.

Данные, полученные по MD моделированию, находятся в хорошем соответствии с результатами эксперимента. Расплавы никеля состоят из множества кластеров атомов Ni и пор (рис.2). Расстояние между атомами в кластерах на 15-20 % меньше, чем в кристаллическом состоянии, что так же указывает на перекрытие волновых функций валентных электронов и их гибридизацию. Найдена структура кластеров в виде линейных и плоских скоплений атомов размером 10-50 Å.

Проведенное выше комплексное исследование показало кластерное строение жидкого никеля.

Вопрос о строении жидкости, возможных превращениях в металлических расплавах дискутируется, начиная с 60-х годов прошлого века. Есть множество

экспериментальных фактов косвенных измерений, как поддерживающих, так и опровергающих наличие структурных превращений [3].

Поэтому целью исследований описанных в **третьей главе** было изучение термоструктурных превращений в сплавах на основе никеля методом РЭС в интервале температур от $T_{пл}$ до 1500 °С с применением разработанных методик. Решались следующие задачи: исследование изменения химического состава эвтектических сплавов Ni-P, Ni-B при нагреве, а так же расплавов Ni-P с различным содержанием фосфора.

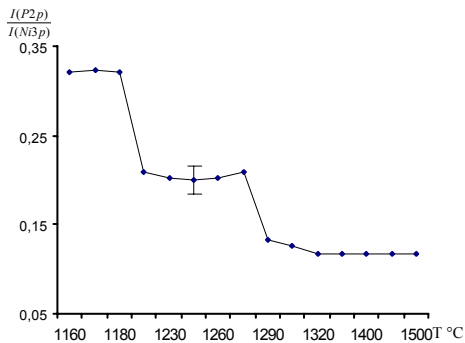


Рис.3. Изменение химического состава поверхности расплава $Ni_{81}P_{19}$ при нагреве

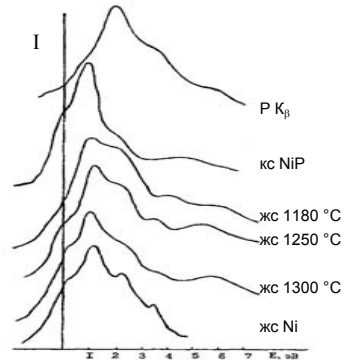


Рис.4. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос сплава $Ni_{81}P_{19}$

При плавлении ($T_{пл}=880$ °С) на поверхности расплава эвтектического состава $Ni_{81}P_{19}$ относительное содержание фосфора увеличивается более чем в три раза по сравнению с кристаллическим состоянием. При температуре $T = 1200$ °С на поверхности расплава наблюдается уменьшение содержания фосфора (рис.3), что указывает на изменение строения поверхностных слоев. При дальнейшем нагреве содержание фосфора изменяется незначительно. При достижении 1270 °С наблюдается повторный скачок химического состава на поверхности: содержание атомов фосфора резко падает. Поверхность обедняется кластерами Ni-P с большим содержанием фосфора и, следовательно, растет металлическая составляющая химической связи. На поверхности расплава появляются комплексы Ni с малым содержанием P, о чем свидетельствует рост интенсивности спектра Ni3p, а так же изменение формы валентной полосы сплава.

На рисунке 4 приведен K_{β} эмиссионный спектр фосфора, отображающий плотность состояний р-электронов в атомах [4], спектры валентных полос сплава $Ni_{81}P_{19}$ в кристаллическом и жидком состоянии при различных температурах, а так же

валентная полоса расплава чистого никеля. При плавлении происходит увеличение содержания фосфора в окружении атомов никеля на поверхности в три раза. Растет доля ковалентной составляющей в химической связи Ni-P, что подтверждается изменением формы спектров валентных полос, появлением структуры р- состояний фосфора, отражающих гибридизацию валентных d-электронов никеля и р-электронов фосфора по сравнению с кристаллическим состоянием. С ростом температуры видно изменение структуры спектров валентных полос, связанное с уменьшением доли ковалентной составляющей в химической связи Ni-P, при нагреве кластеры становятся менее прочными и происходит распад кластеров Ni-P с большим содержанием фосфора. При достижении температуры 1300 °С структура валентной полосы становится схожей с валентной полосой расплава чистого никеля. Данный факт говорит о том, что на поверхности расплава в основном присутствуют комплексы с большим содержанием Ni. Малое количество фосфора, отражается присутствием пика в валентной полосе на 6 эВ. Дальнейший нагрев до 1500 °С не изменил состояния поверхности исследуемой системы.

Таким образом, полученные данные подтверждают наличие структурных превращений в рамках жидкого состояния исследуемого сплава.

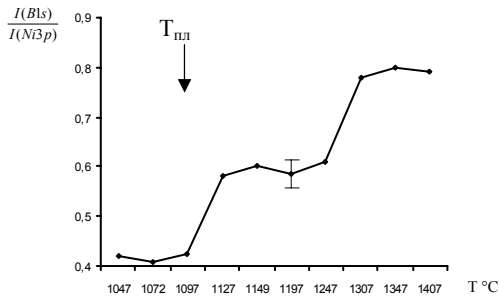


Рис.5. Изменение химического состава поверхности расплава Ni₈₂B₁₈ при нагреве

Для сравнения на рисунке 5 показано изменение химического состава расплава Ni₈₂B₁₈ при нагреве. Для этой системы также характерно наличие структурного перехода в жидком состоянии, но здесь, в отличие от предыдущей системы, происходит рост концентрации металлоида. Изменение концентраций элементов на поверхности расплава происходит скачком при температуре 1300 °С, концентрация металлоида увеличивается, отношение контрастности спектра бора к никелю возрастает от 0.6 до 0.8.

Увеличение концентрации бора, по сравнению с концентрацией никеля, в поверхностных слоях расплава $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ можно объяснить следующим образом. В работе [5] было показано, что чем больше доля ковалентной составляющей в химической связи, тем более температуроустойчивы образующиеся кластеры. При переходе от сплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ к $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$ доля ковалентной составляющей в химической связи уменьшается. Следовательно, кластеры Ni-B являются менее прочными в отличие от кластеров Ni-P и кластеры Ni-B менее температуроустойчивы и потому на поверхности расплава $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$, после структурного перехода, количество кластеров Ni-B уменьшается и появляются кластеры B-B, которые выходят на поверхность расплава. Об этом свидетельствуют изменения рентгеноэлектронного спектра B1s, в котором происходит уширение со стороны больших энергий связи за счет окисления атомов бора, находящихся в слабой связи B-V.

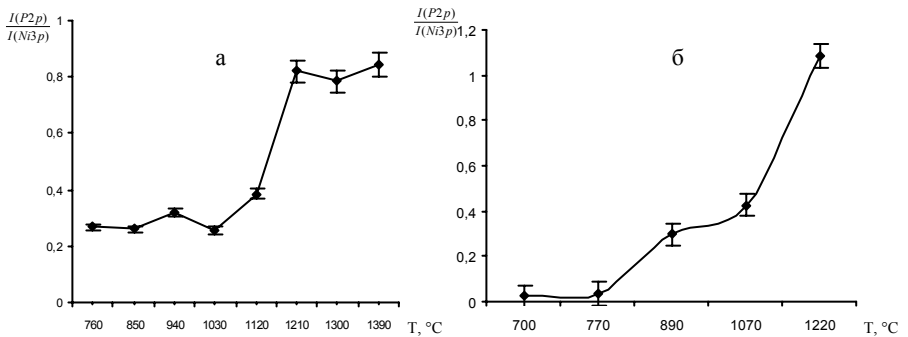


Рис. 6. Изменение химического состава поверхности расплавов $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$ (а) и $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$ (б) при нагреве

Аналогичный характер изменения химического состава при нагреве наблюдается и для неэвтектических сплавов $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$ и $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$. На рис. 6а представлены данные изменения относительной интенсивности спектров P2p/Ni3p в расплаве $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$, полученные методом РЭС, в зависимости от температуры. Перестройка состава поверхности расплава происходит скачкообразно при температуре 1200 °C, но в отличие от системы $\text{Ni}_{89}\text{P}_{19}$, концентрация металлоида на поверхности возрастает, отношение концентраций фосфора к никелю возрастает от 0.3 до 0.8. В температурной области от 1200 °C на поверхность выходят кластеры Ni-P и P-P. О чем свидетельствует начало окисления и появление в спектрах Ni3p и P2p дополнительных максимумов на расстоянии 3 и 5 эВ от основного пика. При повышении температуры начинается интенсивное испарение фосфора.

Температурное исследование расплава $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$ выявило подобную зависимость изменения относительного химического состава поверхностных слоев при нагреве (рис.6б). Увеличение содержания фосфора на поверхности расплава наблюдается при температуре 1180 °С. При дальнейшем нагреве поверхность расплава становится нестабильной и происходит селективное испарение фосфора.

Так же была попытка провести исследования сплавов $\text{Ni}_{85}\text{P}_{15}$ и $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$. Но при достижении температуры плавления с поверхности расплава $\text{Ni}_{85}\text{P}_{15}$ сразу же началось испарение P, а в расплаве $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ испарение в вакуум началось после нагрева на 50 градусов выше температуры плавления. В таблице приведены значения температурного интервала устойчивого существования расплава, который определяется как разность температуры начала испарения и температуры плавления сплава.

Образец	$T_{\text{н.исп}} - T_{\text{пл}}$
$\text{Ni}_{85}\text{P}_{15}$	0
$\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$	400
$\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$	>620
$\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$	270
$\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$	50

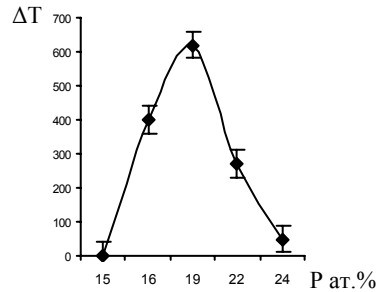


Рис.7. Температурный интервал устойчивого существования жидкости

Таким образом, для образования прочных ковалентных связей в ближнем окружении атомов никеля на поверхности должно быть определенное число атомов фосфора, что так же подтверждается [6]. Это число определяется пространственным и энергетическим перекрытием волновых функций валентных электронов обоих компонентов сплава. Так в сплаве Ni-P необходимое число атомов P в ближнем окружении атомов Ni должно быть более 2. Этот состав на поверхности жидкого состояния характерен только для эвтектического сплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$. При отклонении состава от эвтектического на поверхности расплава образуются менее прочные кластеры и при нагреве происходит их разрушение.

Количество P - 16 ат.% недостаточно для образования прочных кластеров атомов с ковалентной связью с участием атомов матрицы Ni. Увеличение содержания P до 19 ат.% является оптимальным для образования наиболее прочных кластеров Ni-P, с большой степенью ковалентности в химической связи. При большем содержании фосфора в сплаве – 22 ат.% на поверхности расплава помимо сильно

гибридизированных комплексов Ni-P наблюдаются менее температурноустойчивые кластеры P-P и происходит селективное испарение фосфора.

Целью исследований описываемых в **четвертой главе** было изучение релаксационных процессов, происходящих на поверхности расплавов при изотермических выдержках.

Известно, что временная зависимость химического строения поверхностных слоев расплавов, при изотермических выдержках может иметь немонотонный (колебательный) характер. В работе [7], показано, что в металлических расплавах с сильным межатомным взаимодействием особое влияние на характер релаксационных процессов оказывает тип легирующего элемента и его концентрация.

Решались следующие задачи: 1) исследование влияния концентрации металлоида в сплавах Ni-P на характер релаксационных процессов; 2) изучение нестабильности химического состава поверхности расплавов Ni-P с различным содержанием фосфора в широком температурном интервале.

Проводилось исследование изотермического изменения химического состава поверхностных слоев расплавов $Ni_{84}P_{16}$, $Ni_{81}P_{19}$ вблизи температур структурных переходов.

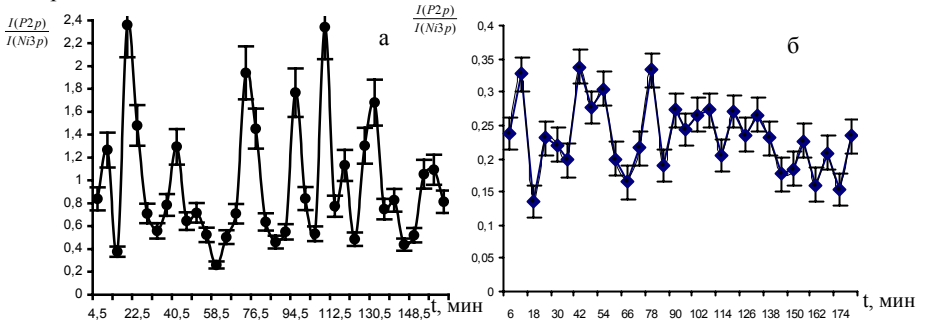


Рис.8. Изменение химического состава поверхности расплавов $Ni_{84}P_{16}$ (а), $Ni_{81}P_{19}$ (б) при изотермических выдержках вблизи температур структурных превращений

Можно видеть, что изменения носят немонотонный колебательный характер, причем затухание колебаний наблюдалось только для эвтектического сплава $Ni_{81}P_{19}$, где существует сильное межатомное взаимодействие в кластерах. Время перехода расплава в равновесное состояние составило 1,5 часа. На поверхности расплава $Ni_{84}P_{16}$ с течением времени то преобладают кластеры, характерные для самой поверхности, то кластеры, находящиеся в приповерхностных слоях при равновесии, что следует из исследований профилей по глубине быстрозакаленных сплавов [8]. На сегодняшний

день отсутствует точное, всеми принятое объяснение наблюдаемого колебательного процесса.

Для ответа на вопрос: характерна ли наблюдаемая нестабильность поверхностных слоев только для узкого участка вблизи температур структурных превращений или же данное свойство присуще жидкости во всем температурном интервале; было проведено исследование изменения химического состава поверхностных слоев доэвтектических и заэвтектических металлических расплавов Ni-P в широком интервале температур.

На рис.9 видно, что во всех температурных точках относительный химический состав поверхностных слоев расплава $Ni_{84}P_{16}$ носит характер незатухающих, нестабильных во времени колебаний.

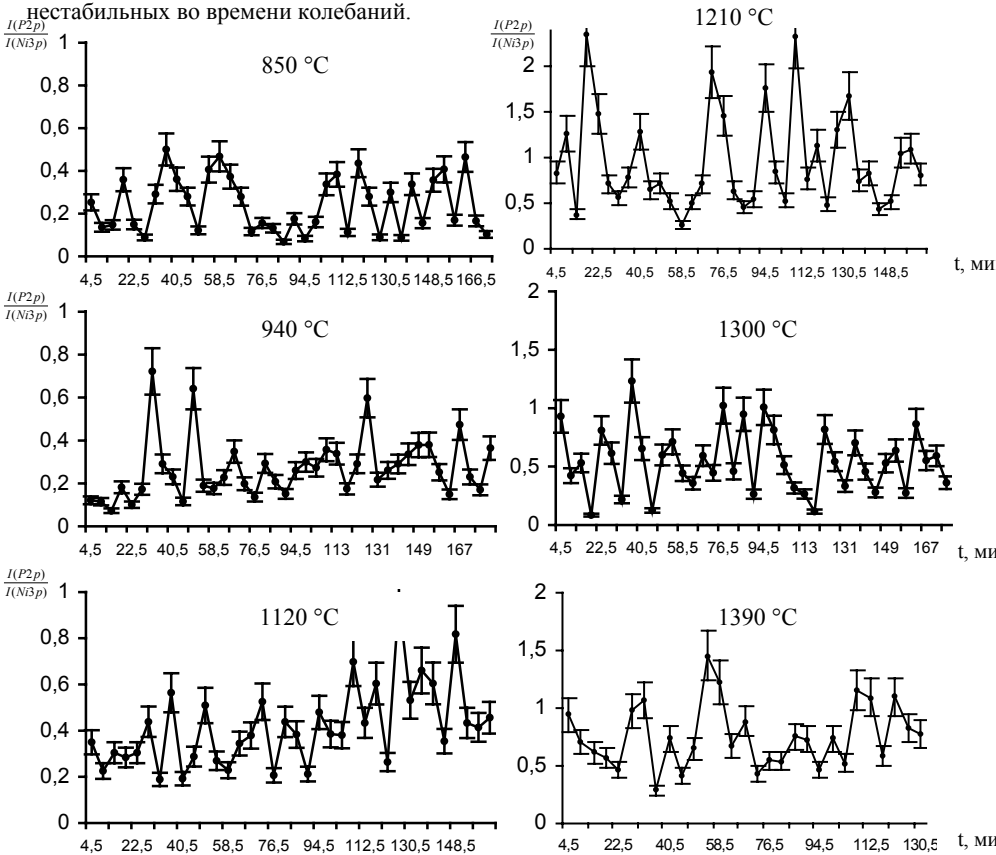


Рис.9. Изменение химического состава поверхности $Ni_{84}P_{16}$ при изотермических выдержках

С одной стороны, в жидком состоянии можно отметить повышенный разброс значений концентрации относительно их средних значений, превышающий ошибку измерений, с другой стороны – наличие в них проявлений стохастических колебательных процессов. Присутствие периодической компоненты устанавливается наиболее достоверно и надежно с помощью прямого преобразования Фурье, анализа функции спектральной плотности и использования для этого только преобладающих гармоник.

Для вычисления спектральной плотности нами используется соотношение:

$$F(\omega) = \sum |X_i(\omega, T)|^2 / T.$$

Здесь $X_i(\omega, T)$ – финитное преобразование Фурье выборочной временной реализации $x(t)$ анализируемого стационарного случайного процесса;

$$X_i(\omega, T) = \int x_i(t) \exp(-j\omega t) dt$$

Прямое преобразование Фурье и последующий анализ функции спектральной плотности относительной концентрации элементов на поверхности расплава показали, что определенной закономерности в изменении состава поверхностных слоев при изотермических выдержках не наблюдается.

Оценки временной нестабильности ξ жидкого состояния сплава $Ni_{84}P_{16}$ в семи температурных точках приведены в таблице наряду с ранее исследуемыми расплавами.

Sample	T °C	ξ
$Ni_{84}P_{16}$	850	0.80
	940	0.90
	1120	1.06
	1210	3.18
	1300	1.68
	1390	1.47
$Ni_{81}P_{19}$	1200	12.70
$Ni_{78}P_{22}$	890	0.17
	1070	0.61
	1220	3.19

При температуре соответствующей структурному переходу (1210 °C) наблюдается увеличение ξ , что свидетельствует о крайне нестабильном состоянии поверхностных слоев расплава в данной точке.

Подобное поведение исследуемых систем может объясняться спонтанным возникновением новых пространственно-временных диссипативных структур в процессе релаксации [9], а в случае структурного перехода кардинальной перестройкой поверхностных слоев. Проведенное в нашей работе исследование эвтектического расплава $Ni_{81}P_{19}$ показало, что величина временной нестабильности ξ на порядок больше. Это объясняется тем, что в эвтектическом сплаве после структурного превращения образуются несколько типов кластеров с сильно отличающимся ближним порядком. Изменение температуры ведет к процессу перемешивания кластеров поверхностного и приповерхностного

слоев. Данный процесс относительно быстро затухает и на поверхность расплава выходят кластеры с прочными ковалентными связями. При отклонении состава от эвтектического формируются кластеры с небольшим различием по составу. При этом переход состава поверхности расплава к равновесному может занимать значительные времена.

На основе полученных результатов можно предположить следующий механизм структурной релаксации - в его основе лежат два конкурирующих процесса: с одной стороны, при повышении температуры увеличивается тепловое движение, приводящее к перемешиванию кластеров различного состава; с другой стороны, происходит перераспределение кластеров по глубине - поверхность расплава обогащается кластерами с наиболее прочными для данного состава ковалентными связями, которые являются наиболее энергетически выгодными при данной температуре и которые вытесняются на поверхность для минимизации поверхностной энергии. Второй процесс будет преобладать только в эвтектическом сплаве $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, где существуют кластеры с сильным межатомным взаимодействием.

Времена переходов исследуемых расплавов в равновесное состояние значительно больше времени регистрации спектров на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре с применением одноканального умножителя.

Для более детального описания релаксационных процессов, происходящих на поверхности расплавов Ni-P, а так же для исследования расплавов систем переходных металлов, где время перехода в равновесное состояние составляет секунды и даже менее, разработана, изготовлена и опробована на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре ЭМС-3 экспериментальная ячейка системы высокоскоростной параллельной регистрации электронных спектров на основе микроканальных пластин.

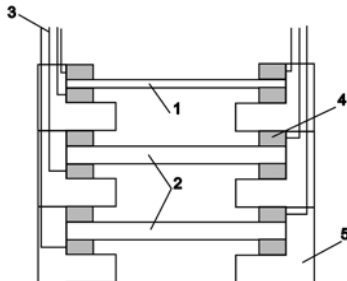


Рис.10. Система высокоскоростной параллельной регистрации электронных спектров (1 – резистивный позиционночувствительный датчик, 2 – микроканальные пластины МКП 46-12, 3 – электроды, 4 – обкладки МКП, 5 – фторопластовый корпус)

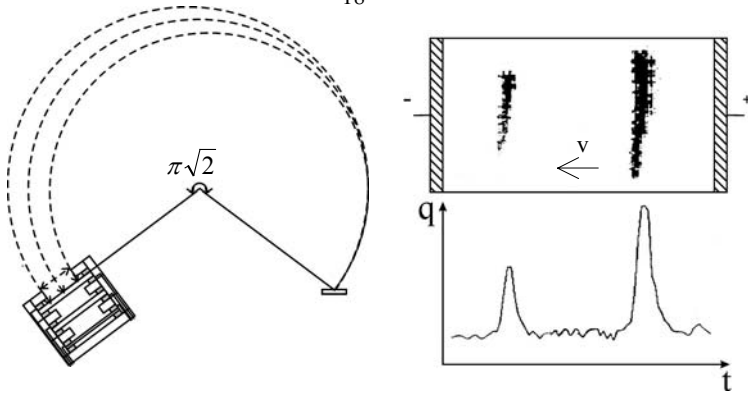


Рис.11. Схема регистрации электронов резистивным позиционночувствительным датчиком

Электроны, вылетевшие из образца в результате фотоэффекта, попадают через входную щель в камеру энергоанализатора где диспергируются по энергиям в магнитном поле и фокусируются в фокальной плоскости спектрометра. Наличие такой фокальной плоскости в спектрометрах с магнитной фокусировкой (в отличие от электростатических) дает уникальную возможность одновременной регистрации фокусируемых на нее электронов с различной энергией в большом энергетическом интервале. Изменение плотности потока электронов по ширине фокальной плоскости несет информацию о электронной структуре элементов на поверхности. Для усиления сигнала используется шевронная сборка из двух микроканальных пластин, каждая пластина имеет коэффициент усиления 10^6 . Затем электроны попадают на подложку с резистивным слоем. Согласно классической теории электропроводности полученный импульс распространяется вдоль слоя с постоянной скоростью, зависящей от его сопротивления и приложенного ускоряющего потенциала, что позволяет разделить между собой электроны в зависимости от их энергии; необходимо, чтобы скорость распространения пришедшего импульса была много меньше скорости его формирования на пластине. В нашем детекторе используется резистивная пленка PbO с поверхностным сопротивлением $100 \text{ кОм}/\square$, которое обеспечивает время регистрации сигнала порядка 10^{-5} с. Такой детектор эффективнее обычного канального электронного умножителя на несколько порядков.

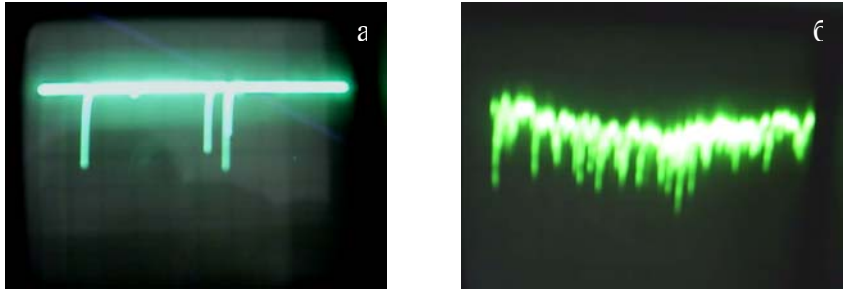


Рис.12. Регистрируемый сигнал (а) – одноканальный умножитель ВЭУ-6, (б) – шевронная сборка из двух МКП 46-12

Получены первые импульсы с данной шевронной сборки из двух пластин МКП 46-12 с резистивным позиционночувствительным датчиком (рис.12). Проведены эксперименты по оценке ширины энергетического интервала в фокальной плоскости спектрометра, которые показали, что на данном детекторе можно одновременно регистрировать спектры различных элементов с участка $\Delta E = 165$ эВ. При применении микроканальных пластин большего радиуса можно одновременно регистрировать спектры со всей фокальной плоскости спектрометра.

Применение данного детектора позволит уменьшить время регистрации одного спектра до 10^{-5} с.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Развита методика получения рентгеноэлектронных спектров при исследовании структурных превращений в поверхностных слоях расплавов на основе никеля: определены оптимальные режимы нагрева образца до исследуемых температур, установлены оптимальные параметры сканирования рентгеноэлектронных спектров (последовательность исследуемых линий, время накопления сигнала в точке).

2. Подтверждена кластерная модель строения жидкого состояния экспериментальным и теоретическим изучением атомной и электронной структуры никеля.

3. В рамках жидкого состояния сплавов $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$, $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$ показано существование скачкообразных изменений состава кластеров в поверхностных слоях при изменении температуры, что на основании рентгеноэлектронных данных позволяет их интерпретировать как структурные превращения.

4. Для исследованных расплавов показана взаимосвязь температурного интервала существования расплава с межатомным взаимодействием, которое определяется долей ковалентной составляющей в химической связи атомов Ni и P.

5. Показано, что количество P - 16 ат. % недостаточно для образования прочных комплексов атомов с ковалентной связью с участием атомов матрицы Ni. Увеличение содержания P до 19 ат. % является оптимальным для образования наиболее прочных комплексов атомов Ni-P, с большой степенью ковалентности в химической связи. При большем содержании фосфора в сплаве – 22 ат. % на поверхности расплава помимо кластеров Ni-P наблюдаются менее температурноустойчивые комплексы P-P и происходит селективное испарение фосфора.

6. В исследуемых системах показан осциллирующий характер релаксационных процессов во всех температурных областях расплавов Ni-P с различным содержанием фосфора. Предложен механизм процессов структурной релаксации.

7. Создана система высокоскоростной параллельной регистрации электронных спектров для повышения разрешения по времени рентгеноэлектронного магнитного спектрометра для изучения быстротекущих процессов на поверхности расплавов методом РЭС.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Сапожников Г.В., Холзаков А.В. Термоструктурные превращения и нестабильность расплавов на основе Ni по данным рентгеноэлектронной спектроскопии // Поверхность. 2004, №10, с. 63-66.
2. G.V. Sapozhnikov, A.V. Kholzakov, I.N. Shabanova Thermostructural changes and instability of the melts based on Ni according to the data of x-ray photoelectron spectroscopy // J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena v.137-140 (2004) pp.559-564.
3. Сапожников Г.В., Холзаков А.В. Термоструктурные превращения и нестабильность расплавов $Ni_{81}P_{19}$ и $Ni_{82}B_{18}$ // Сборник тезисов Конференции молодых ученых, г.Ижевск, ФТИ УрО РАН, 2001, с.29
4. Сапожников Г.В., Холзаков А.В. Рентгеноэлектронное исследование расплавов на основе Ni //Сборник тезисов ВНКСФ-8. Екатеринбург, АСФ, 2002. с. 218.
5. Сапожников Г.В., Холзаков А.В. Нестабильность расплавов на основе Ni по данным рентгеноэлектронной спектроскопии. // Сборник тезисов Конференции молодых ученых, г.Ижевск, ФТИ УрО РАН, 2002, с.31
6. Сапожников Г.В., Холзаков А.В. Термоструктурные превращения и нестабильность расплавов на основе Ni по данным рентгеноэлектронной спектроскопии //Сборник тезисов ВНКСФ-9. Красноярск, АСФ, 2003. с. 218.
7. Ponomarev A.G., Kholzakov A.V., Sapozhnikov G.V., Shabanova I.N. Structural and relaxation processes in Ni-based liquid metal systems // Abstracts of 7-international conference on electron beam technologies 1-6 June 2003, Varna, Bulgaria, p. 99.
8. A.G. Ponomarev, I.N. Shabanova, A.V. Kholzakov, A.G. Chirkov, V.G. Chudinov, G.V. Sapozhnikov The study of the cluster structure of the surface layers and bulk of the systems based on transition metal in liquid, amorphous, quasi-crystalline states // Abstracts of European conference on applications of surface and interface analysis, October 5-10, 2003, Berlin, Germany, p. 86.
9. Сапожников Г.В., Холзаков А.В. Термоструктурные превращения и нестабильность расплавов на основе Ni по данным рентгеноэлектронной спектроскопии //Сборник тезисов IV Национальной конференции РСНЭ Москва. 2003, с.276.

10. Сапожников Г.В., Холзаков А.В. Шабанова И.Н. Релаксационные процессы в расплаве $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$ по данным рентгеноэлектронной спектроскопии // Сборник тезисов Конференции молодых ученых, г.Ижевск, ФТИ УрО РАН, 2004, с.28.
11. G.V. Sapozhnikov, A.V. Kholzakov, I.N. Shabanova, A.G. Ponomarev The investigation of the structural changes and relaxation processes in Ni-P melts // Abstract Book of European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. Vienna, Austria, 2005. Thu FUN-04 №1453.
12. G.V. Sapozhnikov, A.V. Kholzakov, I.N. Shabanova Instability of the Ni-based melts surfaces according to the data of x-ray photoelectron spectroscopy // Materials of NanoSMat2005 International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials. University of Aveiro, Aveiro, Portugal, 7-9 September 2005. p. 66.
13. G.V. Sapozhnikov, A.V. Kholzakov, I.N. Shabanova, A.G. Ponomarev XPS investigation of the instability of the Ni-based melts surfaces // Materials of Physics of Disordered Systems '05. Gdansk, Poland 2005. p.45.
14. Сапожников Г.В., Холзаков А.В., Шабанова И.Н. Термоструктурные превращения и нестабильность расплавов на основе никеля по данным РЭС // Сборник тезисов докладов Школы-семинара "Нанотехнологии и наноматериалы - КоМУ 2005", Ижевск, с.48.
15. G.V. Sapozhnikov, A.V. Kholzakov, I.N. Shabanova, A.G. Ponomarev, A.E.Kazanzev XPS investigation of the instability of the Ni-based melt surfaces // Non-Crystalline Solids, vol. 352, (2006).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Шрайбер С.И. и др. Создание автоматизированного электронного спектрометра для исследования расплавов. //ВНТИЦентр. М., 1985. №02880067297. 127 с.
2. Митрохин Ю.С. Сравнительное моделирование фазового перехода твердое тело – жидкость методами классической и первопринципной молекулярной динамики // Тезисы Всероссийской конференции Высокопроизводительные вычисления и технологии, Ижевск, 2003, с.234.
3. Ладьянов В.И. Структурные превращения в металлических расплавах и их проявление при затвердевании и кристаллизации быстрозакаленных сплавов. Автореф. дис. д.ф.-м.н., Челябинск, 2004.
4. Tanaka K., Yoshino M. Suzuki K. Soft X-ray emission study of chemical bonding in Fe and Ni metalloid alloy glasses // J. of Physics Society of Japan, 1982. – Vol.51. N.12 – p.3882-3887.
5. Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронное изучение повышения межатомного взаимодействия в поверхностных слоях и границах раздела. //Физика металлов и металловедение, 1995, т. 79, вып. 6. №6, с. 79-94.
6. Елсуков Е.П., Коньгин Г.Н. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия разупорядоченных сплавов железо-кремний // ФММ, 1989, Т.67, с. 301-310.
7. Холзаков А.В. Закономерности химического строения поверхностных слоев в аморфных и жидких расплавах на основе элементов группы железа. Автореф. дис. к.ф.-м.н. Ижевск: ФТИ УрО РАН, 1993.
8. Шабанова И.Н., Холзаков А.В. Химическое строение поверхностных слоев сплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ в твердом и жидком состояниях // Расплавы, № 1, 1992, с. 92-95.
9. Баум Б.А. Металлические жидкости. - М.: Наука. -1979. -120 с.

Подписано в печать 2.03.2006 Формат 60x84/16

Тираж 100 экз. Заказ № 309

Типография Удмуртского государственного университета
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 4.