

PACS numbers: 61.46.+w, 62.25.+g, 62.40.+i, 71.15.Ap, 73.30.+y, 79.60.Jv

## Влияние электронной структуры нанокластеров на квантовый выход фотоэмиссии магниевых сплавов

В. Г. Ткаченко, И. Н. Максимчук, А. И. Кондрашев, И. И. Шуляк

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Приведены первые экспериментальные доказательства диффузионной кластеризации структуры в сегрегированных ГПУ-твердых растворах и эвтектических сплавах на основе магния. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована электронная структура ГПУ-Mg и его сплавов с 2% Ва ( $Mg_{0,94}Ba_{0,06}$ ) и 5% Ва ( $Mg_{0,75}Ba_{0,25}$ ). Спектроскопический анализ валентной полосы и энергетических уровней внутренних электронов наблюдаемых РФЭ-спектров этих массивных сплавов качественно согласуется с более точными теоретическими (квантовомеханическими) расчетами ГПУ-структур  $Mg_{16}Ba_2$  и  $Mg_6Ba_2$ , выполненными линейризованным методом присоединенных плоских волн (FLAPW) с полным приближением для кристаллического потенциала на основе предложенной модели нанокластеров, расположенных на структурных дефектах в сегрегационных скоплениях (типа зон Гинье–Престона). Изменение тонкой структуры РФЭ-спектров, появление химических сдвигов в Оже-электронных спектрах и усиление парамагнитной восприимчивости Mg–Ba сплавов показывают, что Ва как легирующий элемент ликвидирует минимум на кривой плотности электронных состояний  $N(E)$ , характерный для обладающих хрупким переходом легких металлов ПА подгруппы, и повышает локальную плотность связанных состояний вблизи поверхности Ферми ( $E_F$ ). Легирование ГПУ-Mg барьером сопровождается гибридизацией химической связи с образованием более устойчивых  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электронных конфигураций кластеров, ответственных за формирование на структурных дефектах эмиссионно-активных центров и повышающих стабильный квантовый выход фотоэмиссии. Высокая квантовая эффективность сплавов Mg–Ba в ближней УФ-области спектра объясняется поверхностно-объемным характером внешнего фотоэффекта для эвтектических сплавов с кластеризованной структурой, обладающей эффективной (на структурных дефектах) взаимной растворимостью компонентов (Mg и Ba).

Наведено перші експериментальні докази дифузійної кластеризації структури в сегрегованих ГПУ-твердих розчинах і евтектичних сплавах на основі магнію. Методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено

електронну структуру ГЩУ-Mg та його сплавів з 2% Ва ( $Mg_{0,94}Ba_{0,06}$ ) і 5% Ва ( $Mg_{0,75}Ba_{0,25}$ ). Спектроскопічний аналіз валентної полоси і енергетичних рівнів внутрішніх електронів в РФЕ-спектрах якісно узгоджується з більш точними теоретичними (квантово-механічними) розрахунками ГЩУ-структур  $Mg_{16}Ba_2$  і  $Mg_6Ba_2$ , виконаними лінеаризованим методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) з повним наближенням для кристалічного потенціалу на основі запропонованої моделі нанокластерів, які розташовані на структурних дефектах в сегрегаційних скупченнях (типу зон Гіньє–Престона). Зміна тонкої структури РФЕ-спектрів, поява хімічних зсувів в Оже-електронних спектрах та підсилення парамагнітної сприйнятливості Mg–Ba сплавів показують, що Ва, як легуючий елемент, ліквідує мінімум на кривій щільності електронних станів  $N(E)$ , характерний для легких металів ІА підгрупи, де відбувається крихкий перехід, і підвищує локальну густину зв'язаних станів поблизу поверхні Фермі ( $E_F$ ). Легування ГЩУ-Mg бар'єр супроводжується гібридизацією хімічного зв'язку з утворенням більш стійких  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -електронних конфігурацій кластерів, що відповідають за формування на структурних дефектах емісійно-активних центрів і підвищують стабільний квантовий вихід фотоemisії. Висока квантова ефективність сплавів Mg–Ba в ближній УФ-області спектру пояснюється поверхнево-об'ємним характером зовнішнього фотоefекту для евтектичних сплавів з кластеризованою структурою, що проявляє ефективну (на структурних дефектах) взаємну розчинність компонентів (Mg і Ва).

The first experimental evidences are obtained by the mechanical spectroscopy, which yield forming the pair defects, i.e. primary nanoclusters of alloying element (AE)–excess vacancy (EV) at the early (pre-precipitate) stage in segregated solid solutions of as-cast eutectic alloys of Mg–Ba system. At the later stages, the clustering rate is increased by the presence of EV and completed by the stress rearrangement of AE–EV nanoclusters into magnesium clusters  $Mg_n$  alloyed by the emission-active  $Ba_m$  additions. It is noteworthy that thin structure of electron spectra is theoretically calculated for ( $Mg_{16}Ba_2$ ) clusters using the first principles by the linearized augmented plane-wave (FLAPW) method with a complete approach for crystal-potential approximation of electronic structure of the x-ray photoelectron spectra (XPS) observed for massive (bulk) Mg–2% Ba ( $Mg_{0,94}Ba_{0,06}$ ) alloy. Change of thin structure of XPS, occurrence of chemical shifts in Auger electron spectra (AES), and amplification of paramagnetic susceptibility of Mg–Ba alloys show that, as alloying element, Ba eliminates the minimum on a curve of electron density of states,  $N(E)$ , which is typical for the ІА subgroup semibrittle light metals, and raises the local density of engaged states near the Fermi surface ( $E_F$ ). As revealed, embedded  $Mg_nBa_m$  clusters are responsible for hybridization of chemical bounds in segregated solid solutions with stabilizing the new hybrid  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -electron configurations of clusters properly keeping their property to operate as emission-active centres raising a stable quantum yield of the photoemission. High quantum efficiency of the Mg–Ba alloys in a near UV-range of spectrum is explained by the surface-bulk character of the photoemission effect for eutectic alloys with clusterized structure having effective (at structural defects) mutual solubility of components (Mg and Ba).

**Ключевые слова:** фотоemisсия, работа выхода, кластеризация структу-

ры, электронная структура.

(Получено 7 октября 2003 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для создания перспективных металлических систем сплавов, работающих в техническом вакууме в качестве высокоэффективных фотокатодов электронных устройств нового поколения (повышенной мощности), в последние годы в этой области предприняты значительные усилия, направленные на развитие концепции внешнего фотоэффекта [1], уменьшение фотоэлектрической работы выхода [2] и повышение квантового выхода фотоэмиссии (фоточувствительности) металлов в УФ-области спектра [3]. В отличие от термоэмиссии, обусловленной электронами несвязанных состояний зоны проводимости, фотоэмиссия (внешний фотоэффект) в УФ и более коротковолновой областях спектра определяется участвующими в образовании химической связи электронами валентной зоны, если поглощенная связанным электроном энергия кванта, (например, фотона лазерного возбуждения)  $h\nu$  превышает работу выхода  $e\phi$ . Поэтому исследование электронной структуры и состояния химической связи в твердых растворах и эвтектических композициях играет важную роль в понимании механизма фотоэмиссии металлических систем сплавов. В литературе представлены ряд экспериментальных результатов, подтверждающих эту точку зрения [4–7]. Авторами [8] впервые установлена прямая корреляция (непосредственная взаимосвязь) между увеличением локальной плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми и повышением стабильного квантового выхода фотоэмиссии для металлических систем легких (магниево- и алюминий-содержащих) сплавов с ГПУ- и ГЦК-структурой. При этом квантовая эффективность эвтектических сплавов ГПУ-Mg–Ba, обладающих эффективной растворимостью на структурных дефектах, оказывается существенно более высокой по сравнению с системами сплавов с ограниченной решеточной растворимостью (ГЦК-Al–Li).

В связи с этим в наших исследованиях квантового выхода фотоэмиссии металлов основные усилия концентрируются не на увеличении электронной концентрации (на атом), а на повышении локальной плотности состояний на поверхности Ферми. Однако для металлов IIА подгруппы Периодической системы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) характерным является минимум плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми, который уменьшается с увеличением атомного номера этих т. н. *s*-элементов. Первый среди них ГПУ-Be имеет наиболее значительный минимум и поэтому формально относится к *s*-элементам (металлам),

а фактически из-за высокой вероятности  $s$ - $p$ -переходов занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами, объединяя в себе черты этих классов химических элементов. Отсутствие полной ионизации и локализация части  $s$ - и  $d$ -электронов на атомах приводит к образованию плотных гексагональных или кубических упаковок [7]. Поэтому ГПУ-Mg в большей степени обладает металлическими свойствами.

Коллективизация валентных  $s$ -электронов, образование ионов с внешними  $p^6$ -оболочками, их перекрытие и объемное взаимодействие является условием формирования ОЦК-структур щелочных и щелочно-земельных металлов IA и IIA подгрупп (Na, K, Rb, Cs, Ba, Ra). Делокализованные валентные  $s$ - и  $d$ -электроны не отделяются полностью от атомов, двигаясь в межионном пространстве, и всегда взаимодействуют с периодическим полем решетки, образуя энергетический спектр из уровней, размытых в  $d$ - и  $s$ -полосы. Этим они существенно отличаются от  $p$ -электронов, локализованных на атомах и не являющихся электронами проводимости. С этой точки зрения выбор Ba как легирующего элемента для легирования ГПУ-Mg матрицы становится вполне обоснованным.

Основная цель настоящей работы — получить дополнительную информацию о природе межатомного взаимодействия в металлических системах легких сплавов, в частности, ГПУ-Mg-Ba, и электронных конфигурациях в валентных оболочках атомов или связующих орбитах электронов в кристаллах, а также исследовать электронную эмиссию возбужденных атомов поверхностно-чувствительными методами Оже-электронной (ОЭС), рентгеновской и ультрафиолетовой спектроскопии (РФЭС, УФЭС). При этом результаты измерений фотостимулированной эмиссии и физические процессы, характеризующие эти спектры, сравниваются с квантово-механическими расчетами зонной (энергетической) структуры ГПУ-Mg и ГПУ-Mg-Ba на основе выбранной модели и сделанных допущений.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кристаллизация сплавов эвтектического происхождения развивается непосредственно из расплава с выделением первичных кристаллов  $\alpha_1$ -Mg твердого раствора и завершается эвтектической реакцией с образованием механической смеси двух фаз — компонентов эвтектической структуры:  $\alpha_2$ -Mg твердого раствора и химического соединения — интерметаллида  $Mg_{17}Ba_2$  [4]. Таким образом, сплав Mg-Ba распадается на структурных дефектах уже в процессе кристаллизации.

Полный (интегральный) РФЭ-спектр  $N(E)$  в координатах  $E_{св} = h\nu - E_{кин}$  формируется возбужденными атомами, которые облу-

чаются монохроматическими рентгеновскими фотонами высоких энергий  $h\nu$ , высвобождают свою энергию после образования вакансий на внутренних ( $L$ ,  $M$ ) оболочках и обеспечивают большое количество прямых излучательных переходов. Для регистрации РФЭ-спектров магниевых сплавов был использован электронный спектрометр, управление которым, а также обработка спектральной информации (с учетом высокой разрешающей способности прибора) осуществляется с использованием специального пакета программ [8]. Наличие окисной пленки и примесных атомов (ПА) на поверхности является основной причиной несоответствия теоретических и экспериментальных результатов для химически активных элементов IA и II групп. Поэтому предварительная механическая обработка химически активной поверхности образцов *in situ* в вакууме  $(1-3) \cdot 10^{-7}$  Па была дополнена ионной очисткой поверхности ( $Ar^+$ , 5 эВ) в процессе измерений.

Оже-электронный процесс безизлучательных переходов является доминирующим механизмом девозбуждения (релаксации) вакансий для элементов с ат. н.  $Z < 35$ . Для регистрации Оже-электронных спектров атомы ГПУ-Mg и Mg-Ba сплавов были возбуждены пучком быстрых электронов с энергией  $\sim 2$  кэВ. Метод ОЭС обеспечивает глубину выхода электрона  $10-30 \text{ \AA}$  ( $1-3$  нм) и предельный уровень регистрации ПА  $\sim 0,1$  ат. % после ионного распыления ( $Ar^+$ , 5 кэВ) послойными срезами. В РФЭС и ЭОС энергию связи измеряют относительно уровня Ферми, принятого за уровень нулевой энергии. Энергии связи электронов отсчитываются от условного уровня, т. е. по отношению к общему уровню Ферми (материала спектрометра, соединенного электрическим контактом с образцом). При этом кинетическая энергия электронов, зависящая от энергии связи, также отсчитывается от соответствующего нуля энергии.

УФЭС обладает существенно более высокой разрешающей способностью и чувствительностью к валентной зоне, тогда как спектр рентгеновского возбуждения эффективнее использовать для анализа внутренних уровней электронов и химического анализа. УФЭС позволяет непосредственно с высоким разрешением (чувствительностью  $\sim 1\%$ ) наблюдать энергетические уровни валентных электронов. Резонансные источники света с энергией фотонов  $16-41$  эВ обычно используются для исследования плотности состояния валентной зоны, т. е. для изучения электронных конфигураций в валентных оболочках атомов или связующих орбит электронов в кристаллах. Фотоэмиссия под действием УФ излучения часто ограничивается доступными в настоящее время лазерами ( $h\nu$  до 5 эВ), которые дают наиболее интенсивные линии монохроматического света в области энергий квантов до 3,6 эВ. Лазеры испускают узкий поляризованный пучок света с малой полушириной и очень высо-

кой интенсивностью. Однако даже при удвоении частоты энергия квантов увеличивается только примерно до 6 эВ. При возбуждении атомов фотонами низкой энергии ее хватает только на эмиссию электронов из валентной зоны. При этом эффекты объема и поверхности трудно разделить из-за их перекрытия. Более точные значения энергий фотоэлектронных линий получают с использованием внешнего стандарта - электронного спектра благородного металла с оценкой энергий внутренних уровней атомов и полос валентных электронов, что расширяют аналитические возможности метода для изучения зонной структуры. Для повышения достоверности результатов сравнительный анализ структуры спектров, обеспечивающих пространственное разрешение до 1 нм и аналитическую чувствительность до 0,3% ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), дополняется измерением парамагнитной восприимчивости, чувствительной к изменению электронной структуры в объеме кристалла.

Для объяснения наблюдаемой структуры спектров магниевых сплавов были проведены теоретические вычисления энергетической (зонной) структуры ГПУ-кристаллических структур модельных соединений  $Mg_{16}Ba_2$  ( $Mg_{0,94}Ba_{0,06}$ ) и  $Mg_6Ba_2$  ( $Mg_{0,75}Ba_{0,25}$ ) на основе модели нанокластеров и использованием одного из наиболее точных квантово-механических методов расчета межатомного взаимодействия и параметров ближнего порядка — линейаризованного метода присоединенных плоских волн с полным приближением для кристаллического потенциала (FLAPW), реализованного в программном комплексе WIEN97. Формализм метода расчета изложен в [9] и апробирован для кластерного механизма в [10].

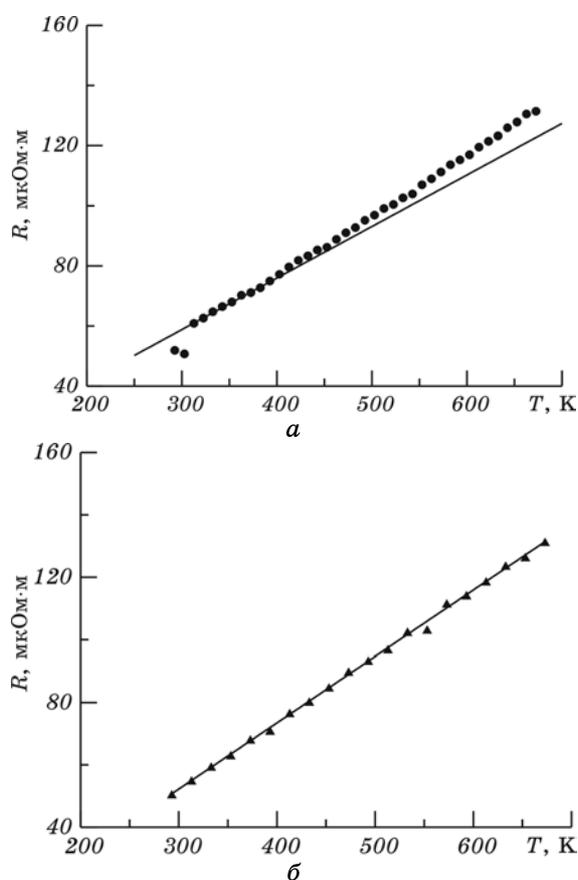
### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Диффузионная кластеризация

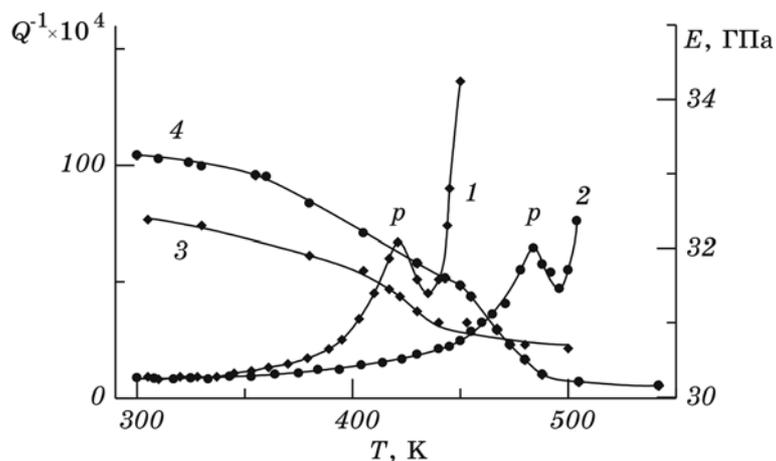
Избыточные (несобственные, структурные) вакансии являются неотъемлемым интегральным компонентом литой структуры, в т. ч. сплавов Mg–Ba, полученных в неравновесных условиях эвтектической кристаллизации расплава. При его ускоренном затвердевании вакансии, лимитирующие скорость диффузии, удерживаются легирующими элементами замещения (Ba, Al) с энергией связи  $\sim 0,2$  эВ. Эти метастабильные парные дефекты «избыточная вакансия–атом Ba» следует рассматривать как первичные нанокластеры, обеспечивающие ускорение диффузии Ba по близкодействующему механизму, включая вращение нанокластера, имеющего дополнительные степени свободы. При последующей (гомогенизирующей) термообработке литых сплавов избыточные вакансии облегчают диффузию нанокластеров к стокам (границам, субграницам, дислокациям) с образованием по даль-

нодействующему механизму сегрегационных скоплений микрокластеров, т. е. группировок нанокластеров на структурных дефектах. Явление диффузионной кластеризации подтверждается термическим гистерезисом температурных кривых остаточного электросопротивления литых сплавов Mg–Ba (рис. 1)

В наших исследованиях получены и другие доказательства существования нанокластеров в реальных дефектных кристаллах. При исследовании дискретного температурного спектра внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ), характеризующего резонансное поглощение упругой энергии на структурных дефектах [4], обнаружен ряд релаксационных эффектов, вызванных структурной кластеризацией твердых растворов и эвтектических сплавов на основе магния (рис. 2). Проявление этих эффектов усиливается в наводороженных твердых растворах из-за эффективного образования кла-



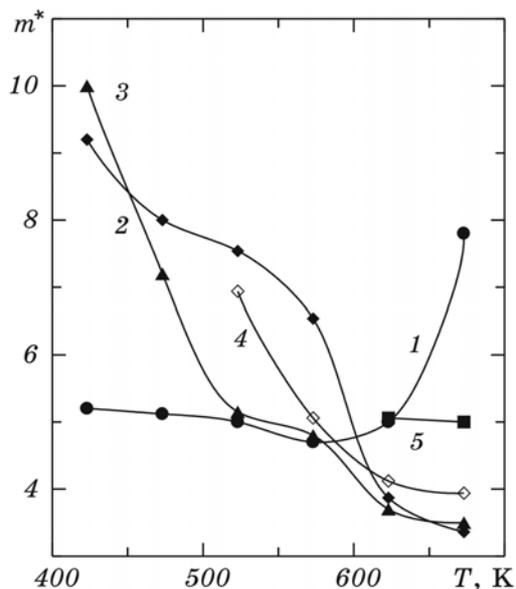
**Рис. 1.** Температурная зависимость электросопротивления сплава Mg–5% Ba при нагреве (а) и охлаждении (б).



**Рис. 2.** Дискретный температурный спектр внутреннего трения  $Q^{-1}$  (1, 2) и изменение упругого модуля  $E$  (2, 3) с температурой для сплавов Mg-1% Ba (1, 3) и Mg-5% Ba (2, 4) ( $f = 2$  кГц):  $p$  — пик парной релаксации, вызванной кластером (Ba, избыточная вакансия).

стеров с избыточными вакансиями, генерируемыми в поле напряжений атомов подвижного водорода [11, 12].

Активационный анализ структурных превращений в сплавах



**Рис. 3.** Температурная зависимость параметра  $m^*$  для Mg (1) и сплавов системы Mg-Ba: 1 — 2,1% Ba; 2 — 3% Ba; 3 — 5% Ba и 4 — 10% Ba.

Mg–Ba и Mg–Ba–H указывает на ускорение диффузии ЛЭ в ГПУ-решетке Mg, вызванное уменьшением энергии активации на величину энергии связи кластера, например, «атом Ba–вакансия» [11]. Обычно изолированный элемент замещения Ba диффундирует в объеме ГПУ-решетки Mg по классическому вакансионному механизму. Поэтому его соответствующий коэффициент диффузии на несколько порядков величины меньше, чем коэффициент зернограничной диффузии. В твердых растворах внедрения ГЦК–Al–Li коэффициенты диффузии лития, который мигрирует в ГЦК-решетке по межузельному механизму, оказываются одного порядка для матрицы и границ. Однако активация близкодистойной диффузии по смешанному механизму (вращением кластера) и повышенная концентрация избыточных вакансий облегчают диффузию Ba в своей подрешетке к границам зерен и эмиссионной поверхности. В связи с образованием кластеров коэффициент решеточной самодиффузии для сплавов Mg–Ba определяется в основном диффузионной подвижностью кластеров (миграцией этих структурных дефектов).

Измерения параметров скоростной чувствительности напряжения течения (рис. 3 и 4)  $m^*(T)$  и  $m^*(\% \text{ Ba})$  сверхпластических состояний и активационный анализ сопротивления ползучести сплавов Mg–Ba при повышенных температурах (150°C) [4] подтверждают развитие зернограничной диффузии, вызванной сегрегационными скоплениями на основе бария. По данным электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа

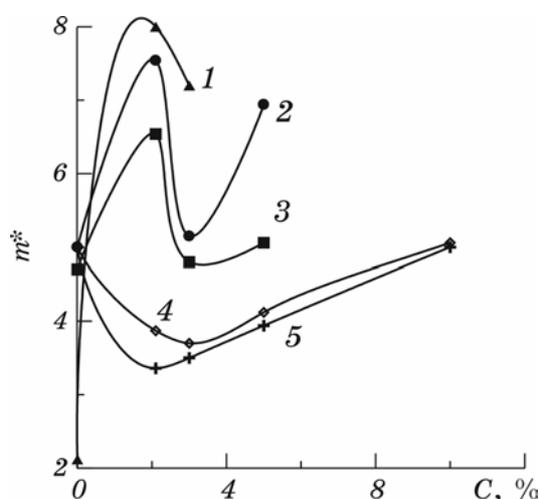


Рис. 4. Зависимость параметра  $m^*$  для Mg и сплавов системы Mg–Ba от концентрации Ba при различных температурах: 1 — 200°C; 2 — 250°C; 3 — 350°C; 4 — 400°C; 5 — 450°C.

они наблюдаются, как правило, на границах зерен  $\alpha$ -Mg твердого раствора и межфазных поверхностях.

Рисунки 3 и 4 иллюстрируют зависимость параметра скоростной чувствительности напряжения течения

$$m^* = \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)$$

при различных температурах и концентрациях Ва для сверхпластичных состояний сплавов системы Mg–Ва. Структурная сверхпластичность появляется, когда параметр  $m^*$  превышает критическую величину  $m^* = 0,3$ . В этих условиях сверхпластическая деформация, т. е. однородное удлинение до разрушения, составляет 200–240%. По данным измерений скорости пластической деформации

$$\dot{\epsilon} = A \left( \frac{\sigma}{E} \right)^{1/m^*} \exp \left( - \frac{U}{RT} \right)$$

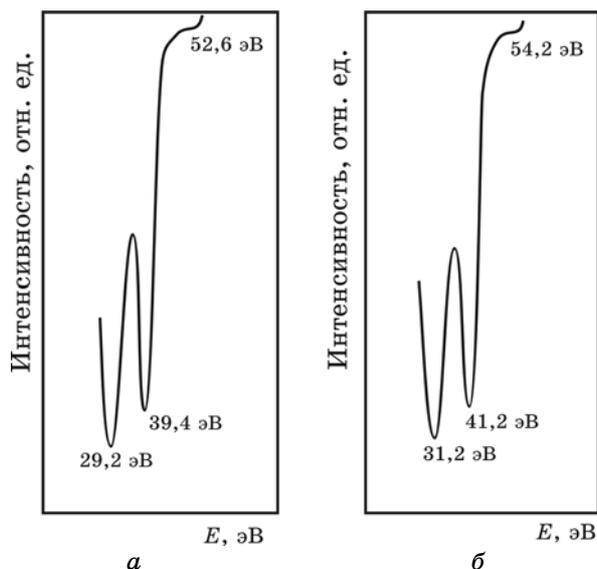
при различных  $\sigma$  и  $T$ , а также  $m^* = f(\dot{\epsilon})$  контролирующим механизмом сверхпластичности является зернограничное скольжение, аккомодированное зернограничной диффузией с э. а.  $\sim 0,6$  эВ.

## 3.2. Экспериментальные исследования электронной структуры

### 3.2.1. Структура Оже-электронных спектров. Изменение состояния химической связи в металлических сплавах системы Mg–Ва

При регистрации низкоэнергетической области Оже-спектров легких металлов (Mg, Be, Al) [13, 14] обнаружены неизлучательные переходы, вызванные эжекцией (испусканием) двух Оже-электронов из энергетических уровней валентной полосы кристаллической матрицы в результате возбуждения атомов пучком быстрых первичных электронов с начальной энергией 2 кэВ. Снятие возбуждения в двухэлектронных процессах рассматривается как механизм релаксации вакансий с перераспределением внутренних  $L_{2,3}$ -оболочек. При этом установлено, что наряду с  $KL_{2,3}L_{2,3}$  переходом интенсивным становится также низкоэнергетичный переход  $L_{2,3}VV$ . Энергия Оже-электронов определяется природой испускающих их атомов и химическим окружением, что позволяет определять атомы в соединениях и получать информацию об их состоянии.

В низкоэнергетической области ( $< 150$  эВ) Оже-электронного спектра магниевых сплавов обнаружены переходы Оже-электронов из валентной полосы (в зону проводимости, на незанятые состояния выше поверхности Ферми). При легировании ГПУ-Mg добавками бария (2–5% Ва) Оже-переходы, включающие валент-



**Рис. 5.** Оже-электронный спектр валентной полосы с  $LVV$ -переходами для магния (*а*) и сплава Mg-1% Ba (*б*).

ные электроны, показывают энергетические (химические) сдвиги спектральных линий ГПУ-Mg, вызванные увеличением энергии связи каждого электрона, а также изменением энергии релаксации кристалла и свидетельствующие об изменении состояния химической связи для нового локального химического окружения атомов ГПУ-матрицы (рис. 5, *а*, *б*).

Вариация интенсивности, как и химические сдвиги (основных уровней) указывают на смещение электронного заряда в сплавах системы Mg-Ba. Это означает, что легирование (химическое окружение) вызывает пространственное перераспределение заряда валентных электронов атомов магния и изменяет потенциал (энергии связи) внутренних электронов. Когда внешние (*s*- и *p*-) валентные электроны, возбужденные из валентной полосы, включаются в образование кристаллической связи, энергетические уровни внутренних оболочек сохраняют свой атомный характер, так как их электронные конфигурации не зависят от химического окружения (матрицы).

Состояние химической связи характеризуется пространственным распределением электронной плотности. Из-за существования сильной зависимости энергии связи от атомного номера элемента легирование барием вызывает одновременный химический сдвиг, который проявляется в изменении энергий связи  $Mg2p$ -электронов. Новое состояние химической связи объясняется из-

менением вклада валентной оболочки в решеточный потенциал. В различных химических окружениях внутренние энергетические уровни с энергией связи (внутренних электронов), зависящей от структуры валентной полосы, смещаются вследствие различных вкладов плотности заряда внешних (валентных) электронов. Чем больше электроотрицательность окружающих атомов, тем больше смещение электронного заряда от центра атома и выше энергия связи внутренних электронов.

Для металлов IIIB подгруппы (ГЦК-Al) образование твердых растворов (внедрения) Al-Li с ограниченной истинной (решеточной) растворимостью компонентов сопровождается незначительным химическим сдвигом Оже-спектров ( $\sim 0,4$  эВ [13]), тогда как для металлов IIA группы (ГПУ-Mg, ГПУ-Be и др.), имеющих минимум плотности квантовых состояний вблизи поверхности Ферми, формирование эвтектических сплавов в виде твердых растворов размещения [15] с эффективной растворимостью на структурных дефектах увеличивает химический сдвиг Оже-спектров (до  $\sim 2,0$  эВ для сплава Mg-Ba; рис. 5). Энергетическая структура валентной полосы влияет на форму и ширину Оже-линий с учетом времени заполнения ( $10^{-14}$ – $10^{-17}$  с) первичной вакансии одного из внутренних уровней энергии атома электроном выше расположенного уровня.

Анализ наблюдаемых Оже-спектров Mg-Ba сплавов указывает на взаимодействие электронных состояний в валентной полосе ГПУ-кристалла. Эти данные только отчасти согласуются с моделью Кучеренко-Алешина [16], связывающей энергию распределения потока Оже-электронов с локальной плотностью состояний  $N_i(E)$  в валентной полосе и соответствующими вероятностями безизлучательных переходов. Для более точной интерпретации Оже-спектров необходимы теоретические расчеты зонной (энергетической) структуры, которые учитывают возмущающий потенциал дырочных состояний (экранированного ядра дырки), существенно искажающий профиль электронного спектра из-за релаксации (перераспределения) валентных электронов.

### *3.2.2. Структура РФЭ-спектров. Гибридизация химической связи*

Фотоэлектронные спектры, возбужденные рентгеновским  $MgK_{\alpha}$ -излучением в виде монохроматического пучка рентгеновских квантов высокой энергии, также дают дополнительную ценную и полезную информацию о природе межатомного взаимодействия в сплавах Mg-Ba и Mg-Ba-H, вызванного изменением состояния химической связи в результате легирования.

На рис. 6 и 7 приведены развертки энергетического распределения полной и парциальной плотностей электронных состояний в валентной зоне ГПУ-кристаллического Mg и сплава Mg с барием (1 и 5%).

Рис. 6, а иллюстрирует общую (результатирующую) плотность состояний (DOS) для ГПУ-Mg. Отмечается неоднородное распределение электронной плотности (заряда). При этом электроны  $s$ -симметрии локализуются у дна валентной зоны, тогда как энергетическое распределение  $p$ - и  $d$ -электронов повторяет характер общей плотности состояний  $N(E)$  для ГПУ-Mg. Основным отличием этих РФЭ-спектров является энергетический минимум плотности состояний на кривых  $dN/dE - E_{\text{св}}$  вблизи поверхности Ферми для ГПУ-Mg (2 атома в ячейке). Важно подчеркнуть, что этот минимум характерен и для других обладающих хрупким переходом металлических кристаллов, в частности, ОЦК-переходных металлов VIA подгруппы (Cr, Mo, W), что подтверждается данными электронной теплоемкости [16]. Барий не только подавляет минимум, но и увеличи-

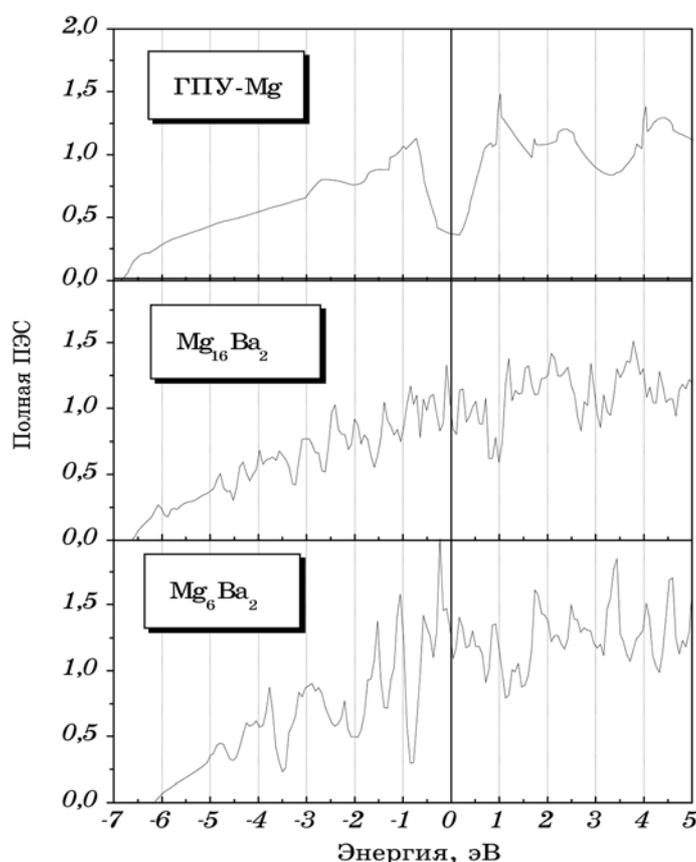
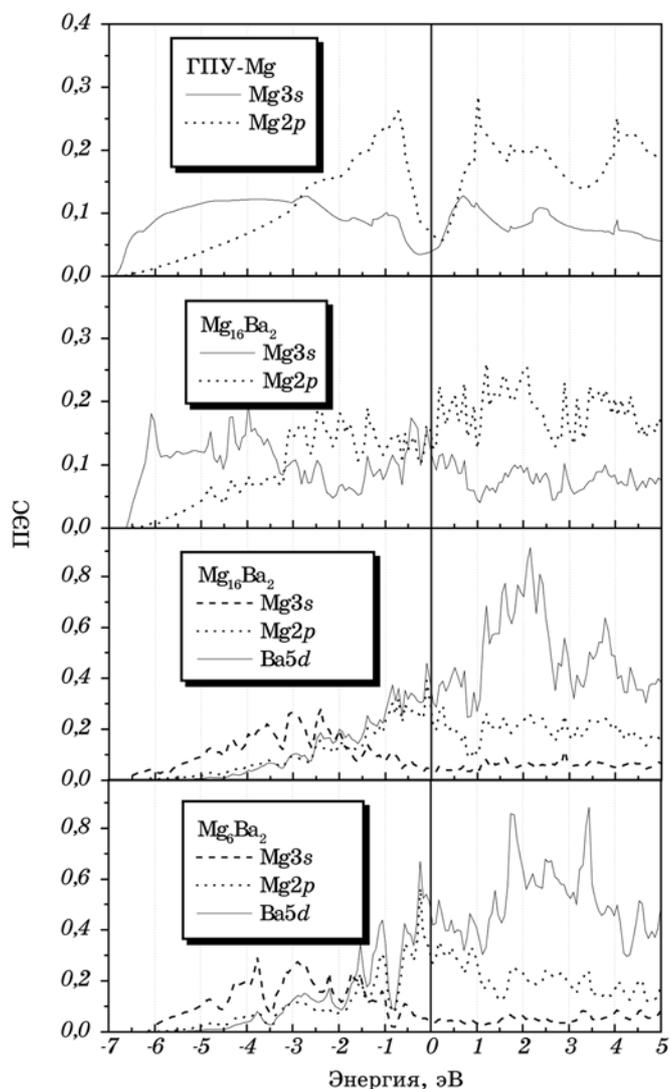


Рис. 6. Теоретические вычисления приведенных к уровню Ферми полных плотностей электронных состояний (ПЭС) для ГПУ-Mg и двух модельных структур  $\text{Mg}_{16}\text{Ba}_2$  и  $\text{Mg}_6\text{Ba}_2$ .



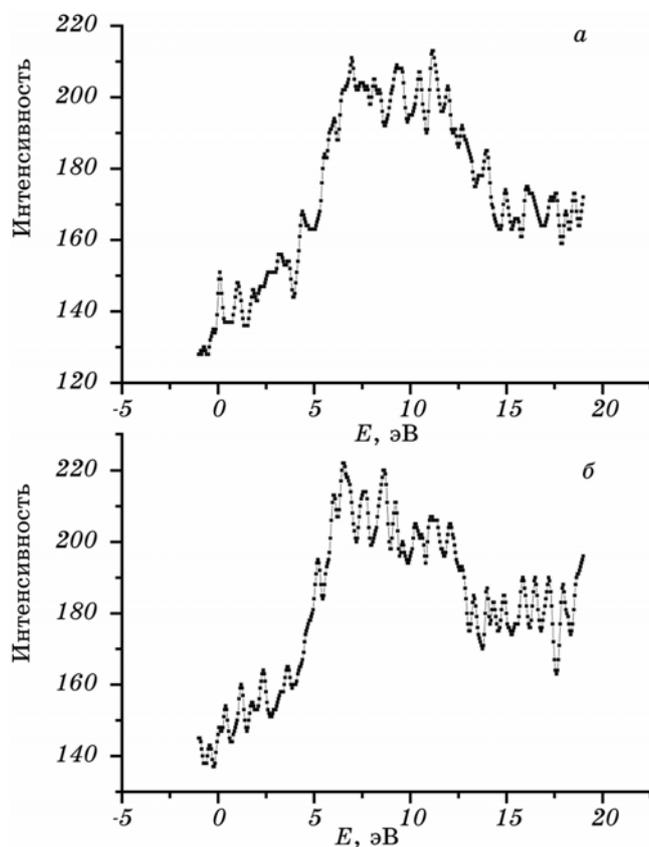
**Рис. 7.** Теоретические вычисления приведенных к уровню Ферми парциальных плотностей электронных  $3s$ -,  $2p$ -состояний для кристаллического Mg и модельных структур  $Mg_{16}Ba_2$  и  $Mg_6Ba_2$ .

вает плотность энергетических состояний валентных электронов вблизи поверхности Ферми до максимума при концентрации около 2% Ba. Дальнейшее преобразование электронной структуры в сплавах Mg–Ba характеризуется сильной гибридизацией  $Ba5d$ - и  $Mg2p$ -электронных состояний, т. е. смещением электронной плотности.

Парциальные плотности электронных состояний играют основ-

ную роль в интерпретации рентгеновских эмиссионных спектров. По этим данным легирование барием сопровождается увеличением количества  $p$ - и  $d$ -электронов, локализованных вблизи поверхности Ферми. Кроме того, они располагаются равномернее по энергетическим зонам, занимают больший энергетический интервал в заполненной части валентной зоны и характеризуется более высокой плотностью  $d$ -состояний в свободной части валентной зоны. При этом уровень Ферми сплавов системы Mg–Ba соответствует интенсивному максимуму  $N_{\max}(E)$ , обусловленному вкладами парциальных плотностей  $p$ - и  $d$ -электронных состояний, их гибридизацией в валентной зоне ГПУ-Mg (рис. 7).

Так как Ba увеличивает число  $p$ - и  $d$ -состояний вблизи поверхности Ферми фотоэлектронный спектр Mg–Ba, возбужденный рентгеновскими квантами, представляет собой весовую сумму парциальных состояний Mg и Ba (рис. 8).



**Рис. 8.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы сплавов системы Mg–Ba, содержащих 2 вес.% Ba (а) и 5 вес.% Ba (б).

### 3.3. Физическая модель растворенных нанокластеров

#### 3.3.1. Обоснование подхода

В известных моделях диффузии, как правило, рассматривается миграция изолированных вакансий и термически активированное освобождение ПА и дислокаций, блокированных элементами внедрения. Однако обнаруженные эффекты аномального (термически активируемого) отклонения диффузионной подвижности атомов, в частности, водорода [11] и углерода [17], от классического аррениусовского поведения, а также отклонения концентрационной зависимости атомных объемов в твердых растворах, например Al–Li, от линейного закона Вегарда [18] указывают на необходимость разработки новой концепции наночастиц, описывающей вторичную структуру реальных дефектных кристаллов [15], кластеризованную структуру твердых растворов и изменение электронной структуры [4, 11, 19–21].

Достаточно разработанного механизма диффузионной (термически активируемой) кластеризации структуры не существует [11]. Для того чтобы расшифровать наблюдаемую структуру спектров и объяснить экспериментальные данные, предлагается модель нано- и микрокластеров, близких по составу к соответствующим химическим соединениям. Она учитывает существование диффузионной (термически активируемой) кластеризации структуры твердых растворов, пересыщенных избыточными вакансиями, которые образуются в поле дислокационных скоплений или в поле подвижных ПА (например, водорода [21], а также энергию связи кластера, который мигрирует по смешанному механизму диффузии.

Правильная физическая интерпретация РФЭ-спектра предполагает теоретические расчеты зонной (энергетической) структуры с анализом распределения возбужденных электронов и оценкой локальной плотности энергетических состояний. В частности, во всех моделях для описания Оже-электронного распределения форма линии представляется суммой локальных плотностей квантовых состояний  $N_i(E)$ , взвешенных соответствующими вероятностями Оже-электронных переходов. В обычных теоретических подходах расчет зонной структуры и распределения плотности заряда в металлических системах сплавов основывается на определении собственных значений энергии электронов в кристаллической решетке и решениях уравнения Шредингера с использованием численных значений потенциала  $V(r)$ . Наиболее известный из них метод ортогонализированных плоских волн, представляющий собой приближение сильной и слабой связи, предсказывает (по Херрингу–Хиллу) только правильный порядок величины плотности квантовых со-

стояний вблизи поверхности Ферми.

Параметры кластера можно определить из минимума его энергетической конфигурации, например, на основе модели самосогласованного поля. Однако такие вычисления сделаны пока только для простых молекул гидридов ( $\text{NiH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{BH}_3$ ) при хемосорбции. При этом Оже-электронный переход из валентного уровня указывает на появление  $sp^2$ -гибридизации, вызванной водородными связями, в частности, в  $\text{NiH}_3$ . Диффундирующий атомарный водород создает новое распределение химических связей (большой плотности) прежде, чем начинается диффузия молекулярного водорода (в условиях релаксации сжимающих напряжений) [22]. В соответствии с известными представлениями Уббелодде–Полинга о природе химической связи в твердых растворах внедрения и фазах внедрения водород, растворяясь в металлах (Ba) отдает электрон в их незаполненную  $d$ -оболочку. Ba обладает наибольшей адсорбционной способностью по отношению к водороду и поэтому широко применяется в электровакуумной и радиотехнической промышленности в качестве геттера. В сплавах Mg–Ba–0,4...1,6% H валентный уровень, участвующий в Оже-переходах, из-за образования дополнительных водородных связей, также может влиять на гибридизацию электронных  $Ba5d$ - и  $Mg2p$ -оболочек в кластерах (MgBa) [23].

Теоретический анализ кластеров в интерметаллических соединениях — фазах Лавеса с кубической структурой ( $\text{CaAl}_2$ ) указывает на возможность электронного перекрытия орбиталей при наличии сильного Al–Al взаимодействия, а также повышения уровня Ферми с ростом электронной концентрации в  $AB_2$ -структурах интерметаллидов ( $\text{MgCu}_2 \rightarrow \text{MgZn}_2 \rightarrow \text{MgNi}_2$ ) [24, 25]. Анализ кластеров с ГПУ-структурой усложняется из-за снижения симметрии кристаллической решетки, влияющего на валентные орбитали. В этом случае концентрация валентных электронов формирует ГПУ-кристаллическую структуру на основе электронного перекрытия валентных орбиталей с локализацией ковалентной составляющей химической связи (в валентной зоне кристалла). Иными словами, силовое взаимодействие электронов контролирует стабильность различных кристаллических структур.

Для физической интерпретации экспериментальных спектров теоретические расчеты локальной плотности энергетических состояний валентных электронов, проведены на основе модели, которая учитывает возможность образования (на структурных дефектах) сегрегационных скоплений в виде группировок нанокластеров, составленных из атомов Mg и Ba в различных атомных соотношениях, близких по составу к соответствующим химическим соединениям. Их поведение и свойства напоминают характеристики сегрегированных зон Гинье–Престона на границах зе-

рен, свободных от выделений.

### 3.3.2. Квантово-механические расчеты

Для интерпретации численных экспериментальных данных использован линейаризованный метод FLAPW присоединенных плоских волн с общей формой потенциала [9], реализованный в программном комплексе WIEN 97 и поэтому открывающий новые возможности для высокоточных квантово-механических расчетов электронной структуры, межатомного взаимодействия и параметров ближнего порядка с учетом градиентного приближения обменно-корреляционного потенциала, дополнительных функций для расширения базисного набора и т. д. Были проведены расчеты трех ГПУ-кристаллических структур ( $Mg$ ,  $Mg_{16}Ba_2$  и  $Mg_6Ba_2$ ), моделирующих соответственно сплавы  $Mg_{0,94}Ba_{0,06}$  и  $Mg_{0,75}Ba_{0,25}$  с различной концентрацией атомов Ba.

В компьютерных вычислениях рассмотрены два октаэдрических нанокластера (8-атомный  $Mg_2V_6$  и 18-атомный  $Mg_{16}Ba_2$ ), локальный состав которых (на основе близкоедействующего упорядочения) приближается к составу соответствующих кристаллических фаз с ГПУ-структурой, например  $Mg_{17}Ba_2$ , которая обладает более высокой энергией анизотропии, т. е. представляет собой сегрегационные скопления (зоны Гинье–Престона или предфазовые выделения).

Кристаллическая структура модельных растворенных кластеров  $Mg_{16}Ba_2$  и  $Mg_6Ba_2$  представлена на рис. 9. Квантово-механические расчеты зонной структуры металлических сплавов системы Mg–Ba и теоретические оценки плотности электронных состояний (в зоне проводимости выше и ниже поверхности Ферми и зоне валентных электронов) были проанализированы и сопоставлены с результатами измерений параметров тонкой структуры спектров (валентной полосы,  $2p$ - и  $2s$ -уровней атомов Mg и  $5d$ -уровней атомов Ba) и квантового выхода фотоэмиссии.

Как следует из расчетов, полная плотность электронных состояний ГПУ-Mg представляет собой довольно гладкую функцию с характерным минимумом вблизи энергии Ферми (рис. 6). При внедрении в ГПУ-решетку даже небольших количеств Ba (структура сегрегационного кластера  $Mg_{16}Ba_2$ ) происходит существенная перестройка энергетического спектра валентных электронов. При этом вблизи поверхности Ферми исчезает минимум, характерный не только для ГПУ-Mg, но и других щелочно-земельных металлов IIА группы (Be). При более высоких концентрациях Ba (структура сегрегационного кластера  $Mg_6Ba_2$ ) наблюдаемые эффекты усиливаются (рис. 6), показывая наиболее сильные изменения плотности электронных состояний по всей ширине валентной полосы. В этом случае на кривой энергетического распределения валентных элек-

тронов происходит образование значительных минимумов и максимумов.

Для объяснения природы этого эффекта были рассчитаны парциальные плотности электронных состояний атомов магния и бария в ГПУ-Mg, ГПУ-Mg<sub>16</sub>Ba<sub>2</sub> и ГПУ-Mg<sub>2</sub>Ba<sub>6</sub>. Результаты этих расчетов представлены на рис. 7. По этим данным наблюдаемый эффект связывается с расщеплением и электронным перекрытием (гибридизацией) 2*p*-состояний атомов Mg и 5*d*-состояний атомов Ba (Mg2*p*- и Ba5*d*-электронных оболочек). Этот эффект усиливается с концентрацией атомов Ba в кластерах (ГПУ-структура Mg<sub>6</sub>Ba<sub>2</sub>) и сопровождается появлением на кривой плотности состояний максимума вблизи поверхности Ферми, интенсивность и форма которого также зависит от концентрации бария в Mg-Ba микрокластерах.

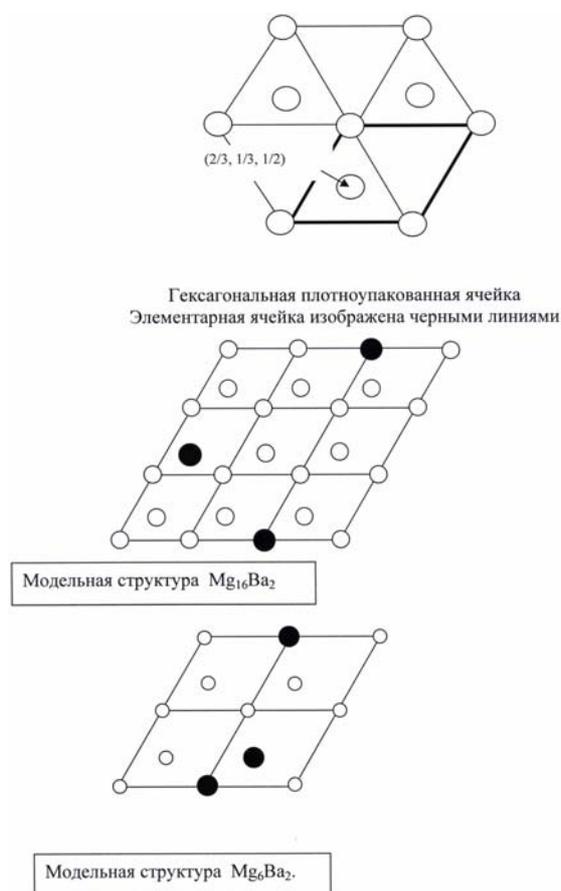
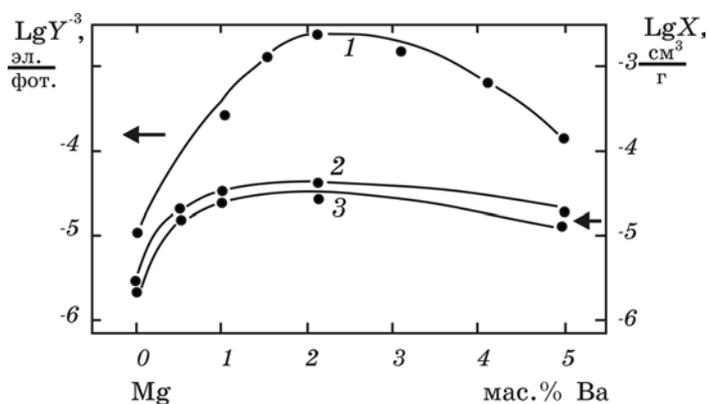


Рис. 9. Кристаллическая структура модельных кластеров Mg<sub>16</sub>Ba<sub>2</sub> и Mg<sub>6</sub>Ba<sub>2</sub>.

### 3.3.3. Электронная структура кластера $Mg_nBa_m$

Образование микрокластера сопровождается существенным изменением (гибридизацией) межатомной химической связи с образованием энергетически более устойчивых (прочных)  $Mg2p$ – $Ba5d$  электронных конфигураций. Повышение статистического веса  $p$ ,  $d$ -электронных состояний определяет энергию связи нанокластера, подвижность которого характеризуется в основном энергией активации миграции (по смешанному механизму с участием избыточных вакансий). Образование гибридных  $Mg2p$ – $Ba5d$ -электронных конфигураций приводит к перераспределению локальной плотности электрического заряда (валентной полосы) и увеличению локальной плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми ГПУ- $Mg$ , что подтверждается также результатами измерений объемной парамагнитной восприимчивости сплавов системы  $Mg$ – $Ba$  (рис. 10), если кластеризацию рассматривать как интегральный компонент структуры сегрегированного твердого раствора.

Экспериментальные исследования слабомагнитных веществ (диа- и парамагнетиков) дают обширную информацию о химической связи, пространственном распределении электронной плотности и электронном состоянии носителей заряда, локализованных на структурных дефектах и не обладающих магнитным порядком [26]. В отличие от диамагнетиков IB, IIB и IIIB (Al) подгрупп металлы IA (K, Na) и IIA (Be, Mg, Ba) подгрупп Периодической системы являются паулиевскими парамагнетиками с незаполненной  $d$ -оболочкой в изолированном состоянии. В твердых телах с металлической проводимостью спиновый парамагнетизм вращающихся электро-



**Рис. 10.** Концентрационные зависимости квантового выхода фотоэмиссии (1) и объемной парамагнитной восприимчивости (2, 3) для металлических сплавов системы  $Mg$ – $Ba$  в исходном (1, 2) и отожженном при 673 К (3) состояниях.

нов проводимости может существенно превышать магнитную восприимчивость (диамагнетизм) кристаллической решетки и диамагнетизм, обусловленный орбитальным движением локализованных ( $d$ ) электронов. В этом случае парамагнитная восприимчивость электронов проводимости ( $\chi$ ) дает физический метод оценки плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми из соотношения Паули для парамагнетиков:

$$\chi = \mu_B^2 N(E_F) [\text{см}^3/\text{Г}],$$

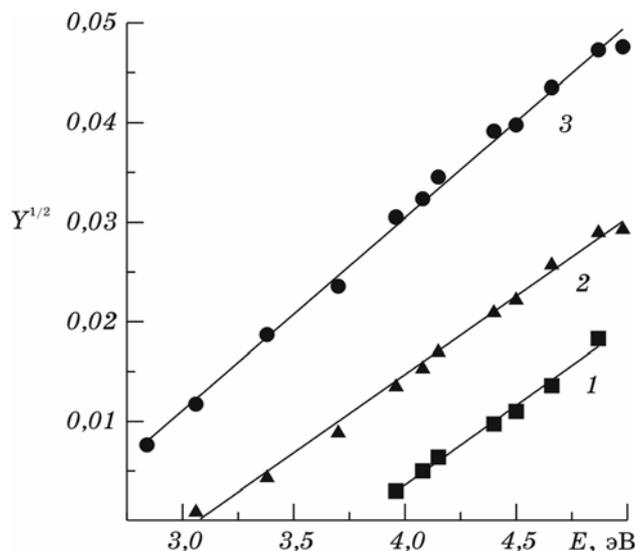
где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $N(E_F)$  — плотность состояний вблизи поверхности Ферми. Магнитная восприимчивость паулиевских парамагнетиков ГПУ-Mg и сплавов Mg-Va (рис. 10) носит объемный характер, т. е. относится к грамму или  $\text{см}^3$  веществ, грамм-атому или грамм-молекуле (для твердых растворов и химических соединений).

Наличие в металлических кристаллах полей упругих напряжений в окрестности структурных дефектов (в частности, вакансий, дислокаций) приводит к появлению в этих областях избыточной концентрации коллективизированных электронов, т. е. локальному увеличению плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми. При образовании твердых растворов (внедрения, замещения) также происходит локальное увеличение плотности электронных состояний в окрестности растворенного атома на расстояниях трех-четырех координационных сфер, что подтверждается результатами измерений парциальных плотностей  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -электронных состояний ГПУ-Mg-Va (рис. 7).

По данным низкотемпературных измерений удельной теплоемкости паулиевская восприимчивость, как известно, пропорциональна плотности состояний  $N_s(E_F)$   $s$ -электронов и  $N_d(E_F)$   $d$ -электронов на поверхности Ферми [16]. При этом гибридизация химической связи приводит к значительному уширению  $d$ -зон.

### 3.4. Оптические (фотоэмиссионные) свойства Mg-Va сплавов

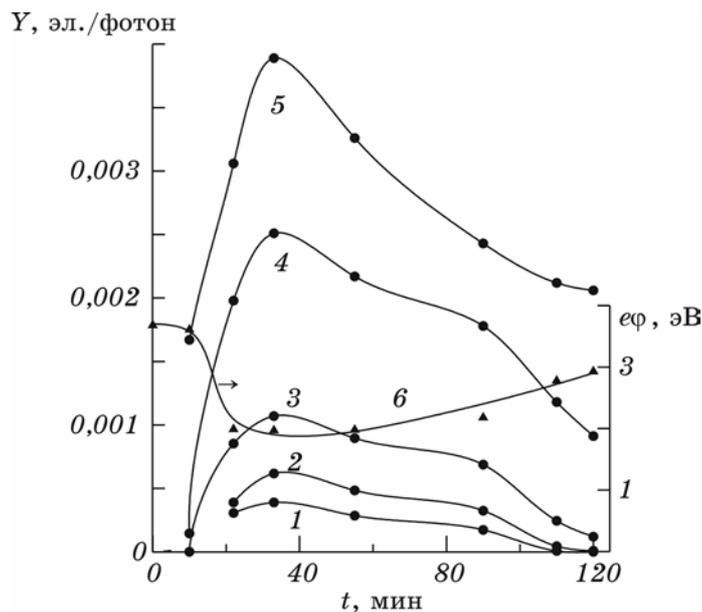
Квантовый выход фотоэффекта чистых металлов ( $5 \times 10^{-4}$ – $5 \times 10^{-5}$  для Mo или  $5 \times 10^{-6}$  для Mg при  $h\nu \leq 5$  эВ) слишком мал для измерения локальных фотоэмиссионных токов. При исследовании энергетических спектров фотоэлектронов в диапазоне энергий фотонов  $h\nu \leq 11$  эВ для массивных сплавов Mg-2,1% Va и Mg-5% Va эвтектического происхождения в теоретических координатах  $Y^{1/2}-h\nu$  установлена линейная зависимость квантового выхода фотоэмиссии ( $Y$ ) от энергии квантов ( $h\nu$ ) (рис. 11), которая согласуется с теорией Фаулера, справедливой для модели почти свободных электронов. Это означает, что основной вклад в фотоэмиссию вносят электронные состояния кристаллического магния, который является металлом с почти сво-



**Рис. 11.** Зависимость величины квантового выхода фотоэмиссии от энергии фотонов для кристаллического магния (1) и сплавов Mg–Ba: 2 — 5% Ba, 3 — 2,1% Ba в координатах Фаулера.

бодными электронами. Вместе с тем при  $h\nu = 4,98$  эВ полученный для Mg–Ba сплавов квантовый выход  $Y$  превышает  $10^{-3}$  электрон/фотон, тогда как при использовании нелегированного Mg такие значения  $Y$  достигаются только в области вакуумного ультрафиолета. Важно подчеркнуть, что линейная зависимость  $Y^{1/2}-h\nu$  в координатах Фаулера сохраняется и после термического вакуумного распыления Mg–Ba сплавов (на магниевую подложку) [27] и после совместной адсорбции атомов Mg и Ba на поверхность (112) молибдена [28]. Кроме того, на кривой зависимости работы выхода  $e\phi$  от времени напыления (степени адсорбции) атомов Ba обнаружен минимум  $e\phi$ , коррелирующий с концентрационными зависимостями квантового выхода (рис. 12). Оказывается, что минимальные значения  $e\phi$  для Mg–Ba сплавов ( $\sim 2,1$  эВ) ниже соответствующих значений  $e\phi$  для нелегированного Mg ( $\sim 3,5$  эВ) и нелегированного Ba (2,49 эВ).

Таким образом, легирование Mg добавками Ba снижает поверхностный потенциальный барьер для квантового выхода фотоэмиссии. Наличие подвижных (легкоактивируемых) нанокластеров «вакансия–атом Ba» облегчает формирование оптимальной поверхностной атомной структуры в сплавах Mg–Ba. Поверхностная пленка Ba может восстанавливаться под действием интенсивного лазерного излучения активацией ускоренной диффузии Ba по зернограничному механизму [4]. Наличие динамического равновесия между миграцией Ba из объема и его лазерным испа-



**Рис. 12.** Зависимость величины квантового выхода (1–5) и работы выхода фотоэлектронов (6) от времени напыления на магниевую подложку при испарении сплава Mg–10% Ва. Кривые 1–5 соответствуют следующим энергиям фотонов  $h\nu$  (эВ): 1 — 2,84; 2 — 3,06; 3 — 3,38; 4 — 4,08; 5 — 4,87.

рением, зависимость степени покрытия от концентрации Ва подтверждается появлением максимума (при ~ 2% Ва) на кривой зависимости квантового выхода от содержания Ва в магниевых сплавах системы Mg–Ва [13].

Вместе с тем при дополнительных измерениях объемных характеристик парамагнитной восприимчивости Mg–Ba сплавов были обнаружены новые закономерности (рис. 10):

(1) Впервые установлена прямая корреляция между повышением квантового выхода и увеличением плотности состояний (вблизи поверхности Ферми), которая определяется объемной частью кристаллической структуры твердых растворов в металлических системах сплавов (на основе магния и алюминия) [12, 13];

(2) Выявлен решающий вклад объемных изменений электронной структуры в квантовый выход фотоэмиссии металлических систем с кластеризованной структурой;

(3) Максимальный внешний фотоэффект (рис. 10) в этом случае является результатом оптимального сочетания объемных свойств (кластеризации структуры) твердого раствора и поверхностной локализации дипольного момента с минимальной работой выхода оптически возбужденных электронов.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным механической спектроскопии получены первые экспериментальные доказательства кластеризации структуры сегрегированных твердых растворов в эвтектических сплавах с практически невыраженной истинной (решеточной) растворимостью компонентов. В частности, в дискретных температурных спектрах внутреннего трения сплавов системы Mg–Ba обнаружены максимумы резонансного поглощения энергии (вакансионного происхождения), вызванные образованием на ранних стадиях кластеризации первичных нанокластеров (парных дефектов) «легирующий элемент (ЛЭ)–избыточная вакансия (ИВ)» (рис. 2). На более поздних стадиях скорость кластеризации дефектной структуры увеличивается в присутствии ИВ, обеспечивающих образование магниевых кластеров  $Mg_n$  по механизму сборки (перераспределения) накапливаемых в поле напряжений ЛЭ–ИВ нанокластеров. Этот процесс завершается легированием  $Mg_n$  кластеров эмиссионно-активными добавками  $Ba_m$ .

Энергетическая структура электронного спектра кластеров  $Mg_nBa_m$  (рис. 6, 7), вычисленная из первых принципов по методике [9] с использованием подхода [10], практически совпадает с энергетической структурой фотоэлектронного спектра массивных (объемных) сплавов системы Mg–Ba ( $Mg_{0,94}Ba_{0,06}$ ), которая отличается взаимной объемной нерастворимостью компонентов. Иными словами, электронная структура новых экспериментальных сплавов характеризуется собственной электронной структурой их магниевых кластеров  $Mg_n$  ( $n = 6–16$ ), легированных эмиссионно-активными добавками бария. Это означает, что в указанных литых эвтектических сплавах и других так называемых несмешиваемых системах (Mg–Ti, Mg–Cr) [4] легирование осуществляется по кластерному механизму, т. е. легирующий элемент растворяется в магниевых кластерах, локализованных в поле напряжений структурных дефектов и увеличивающих предел растворимости компонентов в условиях рекомбинации избыточных вакансий. Легирование магниевых кластеров в сегрегированных Mg–Ba твердых растворах вызывает в Оже-спектре валентных электронов химический сдвиг (рис. 5), указывающий на изменение химической связи в ГПУ-решетке магния при легировании. Наблюдаемый эффект усиления химической связи в кластерах  $Mg_{16}Ba_2$  объясняется гибридизацией (взаимным проникновением, смешением) электронных орбиталей, в частности,  $s$ -,  $p$ -состояний атомов Mg и  $d$ -состояний атомов Ba (рис. 7). В результате этого устраняется минимум на кривой плотности состояний вблизи поверхности Ферми магния, и, как следствие, подавляется его потенциальное охрупчивание при низких температурах, а увеличение плотности электронных состояний в этой области

сопровождается повышением квантового выхода фотоэмиссии магниевых сплавов (рис. 6, 11).

Таким образом, в литых сплавах с эвтектической структурой, пересыщенных избыточными вакансиями в неравновесных условиях кристаллизации,  $Mg_nBa_m$  — кластеры, сохраняющие свою индивидуальность в недрах твердого раствора благодаря своей более устойчивой электронной структуре с высокой плотностью состояний вблизи поверхности Ферми, становятся эмиссионно-активными центрами, существенно повышающими фотоэмиссионные (объемно-поверхностные) свойства легированного магния.

Повышение фоточувствительности металлов в УФ-области спектра (200–300 нм) — не единственное преимущество кластеризованной структуры. Ликвидация минимума на кривой плотности состояний (вблизи поверхности Ферми) вызывает полезный эффект зернограничного упрочнения в сегрегированных твердых растворах при низких температурах и эффект сверхпластичности при высоких температурах (рис. 3, 4), подавляющих зернограничное охрупчивание магния. Более того, кластеры могут действовать как термические барьеры, оказывающие сопротивление движению решеточных дислокаций (на стадии микротекучести/ползучести) или стопоры для подвижных микротрещин (на стадии термически активированного, замедленного разрушения), облегчая переход потенциального охрупчивания в субкритическое состояние.

Изменение состояния (гибридизация) химической связи в Mg–Ba сплавах с кластеризованной структурой сопровождается существенным увеличением (на ~ 1,8 эВ) энергии связи внутренних электронов (основных уровней) и изменением плотности распределения валентных электронов, что подтверждается химическими сдвигами (Оже-электронных переходов) в тонкой структуре валентных Оже-спектров. По данным Оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии электронная структура кластеров в Mg–Ba сплавах эвтектического происхождения характеризуется электронным перекрытием локально-связующих полос  $Mg2p$ - и  $Ba5d$ -состояний с образованием в валентных оболочках более устойчивых  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электронных конфигураций, повышающих заселенность высокоэнергетической части валентной зоны и усиливающих ковалентную составляющую межатомной связи (для связывающих орбит электронов в ГПУ-кристаллах).

Использование для возбуждения атомов широкого спектра оптического (электромагнитного) излучения, охватывающего диапазоны низких и высоких энергий фотонов (от ультрафиолета,  $\lambda = 0,2$ – $0,3$  мкм или 200–300 нм до мягкого  $K_\alpha$ -рентгеновского излучения,  $\lambda = 0,001$  мкм или 1 нм), а также электронного возбуждения позволяет оценить характер энергетического распределения внутренних электронов (с высокими энергиями связи) и внешних, слабо свя-

занных (валентных) электронов, участвующих в образовании химической связи кристаллов.

Энергия фотона поглощается связанным электроном, теряющим часть своей кинетической энергии на преодоление (энергию связи) кулоновского притяжения положительно заряженного ядра и кулоновского взаимодействия с другими электронами. При испускании этого оптически возбужденного электрона происходит формирование и релаксация  $L$ -вакансий и изменение энергии связи внутренних электронов. Эти эффекты сопровождаются снимающим возбуждение перестраиванием  $V$ -оболочки (валентной зоны) и пространственным перераспределением заряда валентных электронов.

Известно, что локализованные валентные электроны вызывают ковалентные эффекты. Так как в кристаллах валентные электроны не локализованы на определенных атомах, энергия химической связи кристаллической ГПУ-структуры кластера (Mg, Ba) состоит из ионной и ковалентной составляющих. Согласно Полингу дополнительная (по сравнению с Mg–Mg и Ba–Ba связями) энергия ионного происхождения возникает в результате переноса электрона от менее электроотрицательного атома (Mg) к более электроотрицательному атому (Ba). Например, в твердых телах энергетические полосы с заполненными ( $2p$ ) и свободными ( $4s$ ) уровнями расширяются, и между ними возникает взаимодействие с образованием связывающих и антисвязывающих состояний. Электронное перекрытие в этом случае означает существование энергии перехода и энергетического расстояния (щели) между связывающими (центрированными на атом Ba) и антисвязывающими (центрированными, с более низкой энергией, на атом Mg) состояниями валентных электронов, характеризующими изменение химической связи. Кластеризация структуры Mg–Ba сплава сопровождается изменением состояния химической связи в кластерах (Mg, Ba), которое обеспечивается перекрытием валентных связывающих ( $p$ ,  $d$ )-орбиталей, локализованных в валентной зоне кристалла, и заполнением гибридных энергетических уровней вблизи поверхности Ферми (рис. 7). В отличие от приближения Полинга, основанного на использовании теплот образования кристаллов, спектроскопическое определение энергий ковалентной и ионной составляющих связи является более точным.

Наблюдаемое резкое ограничение истинной (решеточной) растворимости в сплавах Mg–Ba, распадающихся в условиях эвтектической кристаллизации, также можно объяснить с позиций обширного электронного перекрытия вдоль базисной плоскости — эффекта, характерного для многих гексагональных плотноупакованных кристаллов, в т. ч. ПА подгруппы Периодической системы элементов. Так, например, в ГПУ-кристаллах Be большая ширина энергетической зоны Бриллюэна в базисных плоскостях (0002) приводит

к четко выраженному глубокому минимуму на кривой плотности квантовых состояний, что в свою очередь дает аналогичную зависимость свободной энергии от концентрации электронов [4]. Такой же минимум наблюдается и для ГПУ-Mg (рис. 6), что существенно ограничивает возможность образования объемных твердых растворов замещения Mg–Ba.

Образование нанокластеров  $Mg_6Ba_2 \dots Mg_{16}Ba_2$  в сплавах Mg–Ba сопровождается электронным перекрытием  $Ba5d$ - и  $Mg2p$ -орбиталей и, как следствие, формированием новой устойчивой электронной конфигурации, изменяющей состояние химической связи.  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -гибридизация обеспечивает локальное перераспределение (смещение) объемного электронного заряда и повышение плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми в эвтектических сплавах, обладающих эффективной (на структурных дефектах) растворимостью компонентов.

Наличие локальной ковалентной связи, обусловленной сильным (дальнодействующим) взаимодействием, подтверждается для класса интерметаллических (валентных) соединений, включающих фазы Лавеса и другие  $AB_2$  структуры с кубической ( $MgCu_2$ ) и гексагональной ( $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$ ) решеткой [24, 25]. Критическим параметром, определяющим эти структуры, является концентрация валентных электронов на атом.

В соответствии с теорией вторичной структуры кристаллов [15] в металлических сплавах примесные атомы (легирующие элементы) локализуются в объеме матрицы на энергетически более выгодных структурных дефектах (толщиной 2–5 Å), обладающих пониженной электронной плотностью, наличием свободных электронов, измененными межатомными расстояниями и образующих особый тип твердых растворов размещения с максимальной концентрацией 2–3 ат.%. Такие субкристаллы с повышенной удельной энергией становятся активными центрами неспецифической адсорбции, управляющих реакционной способностью твердого тела. Большое количество активных центров в объеме обеспечивает высокую энергонасыщенность нанофазных материалов и их особые свойства (ускоренную диффузию и реакционную способность), а на поверхности — высокие адсорбционные и каталитические свойства металлических кристаллов. Вместе с тем наблюдаемые аномалии различных свойств характерны для металлических и полупроводниковых твердых растворов с малыми (< 2%) концентрациями изоморфных примесей.

Сплавы Mg–Ba, обладающей крайне низкой истинной (решеточной) растворимостью компонентов, также могут образовать твердые растворы размещения с участием MgBa нанокластеров, состоящих из собственных атомов кристалла (Mg) и легирующих элементов (Ba). Однако их эвтектическая структура содержит большое коли-

чество высокоэнергетических границ зерен и субзерен первичного  $\alpha_1$ -Mg твердого раствора и  $\alpha_2$ -Mg твердого раствора эвтектики, которые отличаются значительно более высокой сегрегационной емкостью по сравнению с объемом матрицы. Для них характерными является не образование дисперсных фаз (по механизму дисперсионного твердения пересыщенных изоморфных твердых растворов), а сегрегационных скоплений в форме предфазовых выделений, локальный состав которых приближается к соответствующим химическим соединениям, например, интерметаллида  $Mg_{17}Ba_2$ , играющего роль второго компонента эвтектики.

Анализ эффектов контраста в ОЦК-металлах Mo электронно-лучевой плавки методами электронной микроскопии (с использованием слабых пучков) указывает на появление зернограницной упругой деформации ( $\sim 0.2$ ), вызванной мелкими (10–20 нм) сегрегационными скоплениями, в т. ч. примесей внедрения [4]. Аналогичные сегрегационные скопления обнаруживаются в твердых растворах Ti–H и в магниевых сплавах системы Mg–Al–Ca на границах зерен и границах ячеек [4, 19, 20]. Такие микрокластеры (группировки нанокластеров) следует рассматривать с учетом размерного эффекта, определяющего условия стабильности составляющих их частиц. Известны квантово-механические уравнения, описывающие поведение до 4000 частиц размером 50 нм в микрокластере объемом  $\sim 6,5 \cdot 10^4 \text{ \AA}^{-3}$  [28]. При этом отмечается использование микрокластеров для создания материалов нелинейной оптики (например,  $CdSSe_{1-x}$ ), а также фуллеренов ( $C_{60}$ ).

Получены первые экспериментальные доказательства того, что формирование кластеризованной структуры в твердых растворах и эвтектических сплавах сопровождается глубокими (объемными) изменениями электронного строения кристаллов, оказывающими существенное влияние на упругие и фотоэмиссионные свойства металлических систем легких сплавов [11, 12, 19–21]. Измерения параметров неупругой релаксации (рис. 2) указывают на существование в сплавах Mg–Ba избыточной концентрации несобственных вакансий ( $V^*$ ), генерированных полем напряжений дислокационных скоплений в гетерогенных структурах или полем напряжений подвижных атомов водорода в твердых растворах [21]. Они обеспечивают высокую скорость кластеризации исходной (литой) кристаллической структуры, ускоряя диффузию Ba в подрешетке замещения и облегчая тем самым образование подвижных кластеров (Ba,  $V^*$  и Ba, Mg). Последние в этом случае становятся интегральными компонентами структуры, ответственными за высокую диффузионную подвижность ЛЭ при низких температурах и контролирующим кинетику распада твердых растворов по смешанному (близкодействующему) механизму на ранних стадиях [23]. Высокая диффузионная подвижность кластеров при низких температурах объ-

ясняет многие так называемые аномалии, в т. ч. отклонение диффузионной подвижности растворенных атомов водорода от классического (аррениусовского) поведения [19], а также отклонение от закона Вегарда, устанавливающего линейную зависимость атомного объема от концентрации ПА или ЛЭ в твердых растворах [21].

Активация и близкодействующее упорядочение кластеров Mg–Ba на структурных дефектах (в объеме кристалла и на границах зерен твердых растворов размещения, пересыщенных избыточными вакансиями), завершаются образованием (по дальнедействующему механизму диффузии) микро- и макросегрегацией и их сегрегационных скоплений (в виде зон Гинье–Престона и предфазовых выделений), близких по составу к соответствующим химическим соединениям. Можно предположить, что фотоэмиссионные свойства твердых растворов будут усиливаться от группы к группе для данного ряда Периодической системы элементов с ростом электроотрицательности легирующего элемента, «стягивающего на себя» эффективный электрический заряд атомов матрицы и изменяющего характер химической связи.

Для сплавов Al ≤ 3 мас.% Li и Mg ≤ 5 мас.% Ba по данным парамагнитной восприимчивости, Оже-электронной и УФ-фотоэлектронной спектроскопии впервые установлена прямая корреляция между повышением квантового выхода фотоэмиссии и объемным изменением их электронной структуры, в частности плотности электронных состояний (вблизи поверхности Ферми), которая определяется объемной частью кристаллической структуры твердых растворов в металлических системах сплавов. По этим данным уровень фотоэмиссионных свойств зависит от природы (состояния химической связи) твердого раствора, что подтверждается обнаруженными в тонкой структуре Оже-спектров валентных электронов смещениями (химическими сдвигами) *LVV*-электронных переходов, вызванных изменением энергии связи внутренних электронов, значительным для твердых растворов размещения Mg–Ba (~ 2 эВ) (рис. 5) и небольшим для твердых растворов внедрения Al–Li (0,4 эВ) [13]. При этом квантовый выход фотоэмиссии металлических сплавов на 2–3 порядка превышает квантовый выход чистых металлов магния и алюминия, т. е. свидетельствует о существенном повышении фоточувствительности этих металлов в УФ-области спектра. Более высокий и стабильный ( $2 \cdot 10^{-3}$  электрон/фотон) квантовый выход в техническом вакууме достигается в эвтектических Mg–Ba сплавах с весьма ограниченной истинной (решеточной) растворимостью, что объясняется близкодействующим упорядочением растворенных атомов Ba в кластерах и их дальнедействующей диффузией с образованием сегрегационных скоплений (группировок кластеров) на структурных дефектах (вакансиях, дислокациях, границах зерен, поверхности раздела) — источниках высоких на-

пряжений и эмиссионно-активных центрах интенсивной фотоэмиссии, обусловленной более эффективным пространственным перераспределением заряда валентных электронов (в зону проводимости).

Максимальное повышение фоточувствительности магния достигается оптимальным легированием (добавками бария при концентрациях на уровне 2%) и кластеризацией его структуры, обеспечивающих максимальное увеличение плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми, уменьшением работы выхода оптически возбужденных электронов и самовосстановлением эмиссионно-активной поверхности.

## ВЫВОДЫ

1. Для литых эвтектических сплавов (системы Mg–Ba) с резко ограниченной (невыраженной) взаимной растворимостью компонентов сформулированы физические принципы легирования, которые могут быть справедливы и для других микросегрегированных (зернограничных) твердых растворов и даже так называемых несмешиваемых систем. Установлено, что легирование в этом случае осуществляется по кластерному механизму, обнаруженному в магниевых сплавах с избыточной концентрацией структурных (несобственных вакансий).

2. Чтобы составить правильное представление о кластеризации структуры сегрегированных твердых растворов, предложена кинетическая модель этого явления, которая учитывает: (а) образование (по близкодействующему механизму) метастабильных парных дефектов «легирующий элемент–избыточная вакансия» как первичных нанокластеров; (б) их термически стимулированную диффузию (по дальнодействующему механизму) к границам и межфазным поверхностям; (в) рекомбинацию избыточных вакансий и легирование с образованием  $Mg_nBa_m$  кластеров с новой химической связью, низкоэнергетической конфигурацией и собственной электронной структурой, обеспечивающих их индивидуальные свойства в сегрегированных твердых растворах. При этом координация избыточных вакансий определяет размер кластера с доминирующим Mg–Ba взаимодействием

3. По данным РФЭС легирование ГПУ-Mg химически активными добавками бария (от 1 до 5% Ba) устраняет на кривой плотности состояний  $N(E)$  минимум, характерный для металлов ПА подгруппы, вызывает пространственное перераспределение электрического заряда валентных электронов между атомами Mg и Ba и тем самым увеличивает плотность электронных  $p$ - и  $d$ -состояний вблизи поверхности Ферми. Как следует из результатов вычислений и измерений параметров рентгеновских фотоэлектронных и Оже-элек-

тронных спектров, электронная структура макроскопических сплавов Mg–Ba определяется собственной электронной структурой магниевых кластеров  $Mg_nBa_m$  ( $n = 6–16$ ), легированных поверхностно-активными добавками бария в сегрегированных (зернограничных) твердых растворах.

4. Кластеризация дефектов расширяет диапазон полезных физико-механических свойств сплавов. Прежде всего, устойчивая электронная структура, сформированная в кластерах  $Mg_nBa_m$  в результате гибридизации  $s$ ,  $p$ -состояний атомов Mg и  $d$ -состояний атомов Ba, повышает фоточувствительность магния и обеспечивает высокий стабильный квантовый выход фотоэмиссии для этой металлической системы сплавов. Кроме того, ликвидация минимума на кривой плотности состояний, эффекта, характерного в той или иной степени для всех металлов IIIA подгруппы, предотвращает так называемое зернограничное охрупчивание сегрегированных твердых растворов (Mg–Ba).

5. Для эвтектических Mg–Ba сплавов с кластеризованной структурой установлена корреляция между повышением квантового выхода фотоэмиссии и ростом плотности состояний вблизи поверхности Ферми. Максимальный эффект достигается уже при небольших концентрациях (2% Ba), т. е., когда насыщенный состав сегрегационных скоплений кластеров ( $Mg_{16}Ba_2$ ) приближает к составу химического соединения интерметаллида  $Mg_{17}Ba_2$ . Формирование сегрегационных скоплений нанокластеров как эмиссионно-активных центров существенно увеличивает квантовый выход фотоэмиссии эвтектических сплавов на структурных дефектах. Фотоэмиссия электронов осуществляется из максимумов плотности состояний валентных электронов.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. G. Tkachenko, I. N. Maksimchuk, V. V. Shklover et al., *Appl. Phys. A*, **62**: 285 (1996).
2. В. И. Трефилов, В. Г. Ткаченко, И. Н. Максимчук, В. В. Шкловер и др., *Докл. РАН*, **340**, № 1: 48 (1995).
3. В. И. Трефилов, В. Г. Ткаченко, И. Н. Максимчук и др., *Докл. РАН*, **340**, № 2: 185 (1995).
4. V. G. Tkachenko, *Physical Fundamentals of Forming and Recovery of Properties of Rare Metals, Light and Precise Alloys* (Kiev: Naukova Dumka: 1996) (in Russian); V. G. Tkachenko, *Strength Physics of Less-Common Metals and Their Alloys* (London: Cambridge Int. Sci. Publish.: 2002) (ISBN 189-832-6576) (in press).
5. Н. А. Соболева, *Итоги науки и техники* (Москва: 1976), т. 6, с. 5.
6. R. S. Busk, *J. Metall/Trans. AIME*, **4**, No. 2: 207 (1952).
7. В. К. Григорович, *Металлическая связь и структура металлов* (Москва: Наука: 1988).

8. А. П. Шпак, А. М. Кордубан, В. В. Трачевский, Н. С. Слободяник, *Теоретическая и экспериментальная химия*, т. **36**, № 5: 267 (2000).
9. P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Packed for Calculating Crystal Properties* (Wien: Karlheinz Schwarz-Techn. Universität: 1999).
10. V. G. Bar'yakhtar, A. N. Timoshevski, V. K. Soolshenko, and A. N. Yaresko, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **140–144**: 115 (1995).
11. V. G. Tkachenko, V. A. Tatarenko, I. I. Schuljak et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, No. 3: 367 (2001).
12. V. G. Tkachenko, D. M. Levin, V. I. Trefilov et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, № 5: 699 (2001).
13. В. Г. Ткаченко, А. И. Кондрашев, В. И. Лазаренко и др., *Докл. РАН*, **367**, № 5: 632 (1999).
14. L. E. Davies et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. USA: 1978).
15. Ю. Н. Веснин, *Химия в интересах устойчивого развития*, № 8: 61 (2000).
16. В. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов, В. Т. Алешин, *Электронная структура металлов их сплавов и интерметаллических соединений* (Киев: Наук. думка: 1979), с. 3.
17. В. Н. Бугаев, Н. К. Лашук, В. А. Татаренко, В. Г. Ткаченко, В. И. Трефилов, *Металлофизика*, **8**, № 5: 33 (1986).
18. B. Noble, S. J. Harris, and K. Dinsdale, *J. Mater. Sci.*, **17**: 461 (1982).
19. V. G. Tkachenko, I. N. Maksimchuk, V. V. Friezel et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**: 1091 (1996).
20. V. G. Tkachenko, I. N. Maksimchuk, L. I. Kolesnic et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, No. 11/12: 1105 (1996).
21. V. M. Bugaev, V. A. Tatarenko, V. G. Tkachenko, and I. N. Maksimchuk, *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**: 135 (1999).
22. J. C. Bruyere et al., *Thin Solid Films*, **221**, No. 1–2: 65 (1992).
23. V. G. Tkachenko, I. I. Shuljak, A. M. Strutinsky et al., *Int. J. Hydrogen Energy* (2002) (in press).
24. R. Nesper and G. J. Miller, *J. Alloys and Compounds*, **197**: 109 (1993).
25. P. Hausler et al., *Mater. Sci. and Eng.*, **A133**: 115 (1991).
26. Г. В. Лашкарев, *Магнитная восприимчивость твердых тел, не обладающих магнитным порядком* (Препринт ИПМ НАНУ 97-7, Киев) (1997).
27. Т. М. Лифшиц, Н. Г. Кокина, Н. М. Политова, *Радиотехника и электроника*, **5**, № 8: 1267 (1960).
28. V. G. Tkachenko, I. N. Maksimchuk, and V. V. Shklover, *Physical Principles for Creation of High Current Pulsed Photoemitters with Laser Excitation on the Base of Binary Metallic Alloys* (Preprint 94-10, Kiev) (1994).