

©1993

## РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ РАЗБАВЛЕННОГО СПЛАВА AlMgSi

А.С.Шулаков, А.П.Степанов, А.П.Брайко

Исследована зависимость от энергии возбуждающих излучение электронов формы рентгеновских эмиссионных  $L_{2,3}$ -полос магния, алюминия и кремния в прошедших термическую обработку на воздухе сплавах Al – 2.0 вес.% Mg (AlMg) и Al – 2.4 вес.% Mg – 0.48 вес.% Si (AlMgSi). Показано, что скорость окисления сплавов, определяемая скоростью диффузии магния к их поверхности, уменьшается примерно в 6 раз при добавлении в двойной сплав примеси кремния. Обнаружено, что в процессе термообработки атомы кремния также диффундируют к поверхности сплава, однако скапливаются вблизи межфазовой границы оксидный слой–металл. Анализ формы  $L_{2,3}$ -полосы Si позволил установить, что атомы кремния вблизи межфазовой границы вступают в химическую связь с магнием, образуя соединение  $Mg_2Si$ . Сделан вывод, что химическое связывание кремнием диффундирующих к поверхности атомов магния является причиной уменьшения скорости окисления сплавов AlMgSi при добавлении в них кремния.

Процесс окисления разбавленных сплавов AlMg и AlMgSi был исследован в работах [1–4] методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с варьированием энергии электронного возбуждения спектров. В этих работах было обнаружено, что окисление сплавов при термической обработке на воздухе сопровождается диффузией магния к поверхности и образованием слоя оксида MgO. Кинетика окисления сплава AlMg была исследована в [3]. Было отмечено, что при большом сходстве процессов окисления двойных и тройных сплавов скорость окисления сплавов, содержащих кремний, оказывается ниже, чем двойных сплавов AlMg [4]. Однако механизм влияния примеси кремния на протекание процесса окисления в [1–4] не изучался. В данной работе мы попытаемся ликвидировать этот пробел.

Образцы сплавов Al – 2.0 вес.% Mg (AlMg) и Al – 2.4 вес.% Mg – 0.48 вес.% Si (AlMgSi) подвергались термической обработке на воздухе в диапазоне температур 200–620 °C продолжительностью от 0.5 до 2.0 ч. Прошедшие термическую обработку образцы помещались на анод рентгеновской трубки спектрометра для проведения рентгеноспектрального исследования. Регистрировались  $L_{2,3}$ -эмиссионные полосы Mg, Al и Si при различных ускоряющих напряжениях рентгеновской трубки. Этот прием позволял проводить неразрушающий анализ распределения химического состава поверхностных слоев сплавов по глубине. Методика рентгеноспектральных исследований была такой же, как и в работах [3,4].

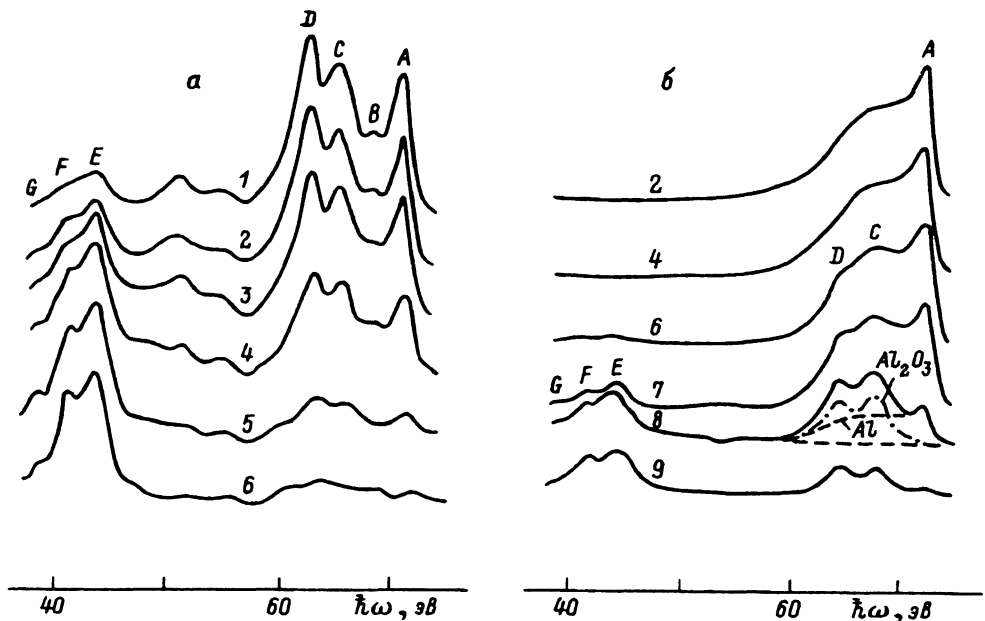


Рис. 1. Зависимость формы эмиссионного спектра сплавов AlMg (а) и AlMgSi (б) от энергии первичных электронов  $E$ .

Сплавы прошли термическую обработку на воздухе продолжительностью  $t=1$  ч при температуре  $T=470^\circ\text{C}$ .  $E$ , кэВ: 1 — 7.0, 2 — 6.0, 3 — 4.0, 4 — 3.0, 5 — 2.0, 6 — 1.0, 7 — 0.8, 8 — 0.5, 9 — 0.35.

Энергетическое разрешение спектрометра в области  $L_{2,3}$ -полосы Mg составляло 0.3 эВ, Al — 0.8 эВ, Si — 1.2 эВ. Для анализа полученных результатов использовались представления, развитые в работе [5].

Спектры сплавов, не прошедших термической обработки, состоят только из  $L_{2,3}$ -полосы алюминия, практически не отличающейся по форме от полосы в чистом металле. Интенсивность  $L_{2,3}$ -полос Mg и Si настолько низка, что их исследование оказывается невозможным. Заметные изменения состава поверхностных слоев сплавов возникают лишь при нагреве образцов до температур, превышающих  $400^\circ\text{C}$ . На рис. 1 показаны  $L_{2,3}$ -полосы Al и Mg в сплавах AlMg и AlMgSi, прошедших одинаковую термическую обработку на воздухе (температура  $T=470^\circ\text{C}$ , длительность прогрева  $t=1$  ч). Полоса Mg расположена в области энергии фотонов 37–50 эВ, полоса Al — 60–75 эВ. Для зондирования химического состава образцов по глубине менялась энергия первичного электронного пучка  $E$  (глубина выхода излучения растет с увеличением энергии возбуждающих его электронов).

Полоса Mg состоит из трех максимумов ( $G, F, E$ ) и по форме соответствует  $L_{2,3}$ -полосе Mg в MgO [6]. Рис. 1 наглядно свидетельствует о том, что в процессе термической обработки происходит диффузия атомов Mg из объема к поверхности с последующим окислением, в результате чего на поверхности сплавов образуется слой оксида MgO. В AlMgSi полоса Mg заметна только при низких энергиях электронного возбуждения ( $E < 1.0$  кэВ), в AlMg — при всех использованных значениях энергии первичного пучка (до 7.0 кэВ). Такая закономерность означает, что слой

оксида MgO, образовавшийся на поверхности двойного сплава, гораздо толще, чем на поверхности тройного сплава. Оценка по методике, предложенной в [5], показывает, что толщина оксидного слоя на поверхности AlMg ( $9 \pm 1$  нм) примерно в 6 раз больше, чем на поверхности AlMgSi ( $60 \pm 6$  нм). Таким образом, небольшая добавка Si в AlMg примерно в 6 раз уменьшает скорость окисления сплава.

При низких энергиях возбуждения  $L_{2,3}$ -спектр Al в AlMgSi является суперпозицией полос Al в чистом металле и в оксиде  $Al_2O_3$  (разложение экспериментального спектра на эти составляющие показано на рис. 1 для  $E = 0.5$  кэВ). Максимум *A* является главным максимумом полосы металла, а максимумы *C* и *D* — оксида. Видно, что на поверхности сплава ( $E = 0.35$  кэВ) присутствует как MgO, так и  $Al_2O_3$ . Сравнивая спектры, полученные при  $E = 0.35$  и  $E = 0.5$  кэВ, можно заметить, что интенсивность полосы  $Al_2O_3$  возрастает при увеличении энергии возбуждения, а интенсивность полосы MgO практически не изменяется. Это означает, что концентрация MgO на поверхности сплава выше, чем концентрация  $Al_2O_3$ . Излучение неокисных слоев сплава, расположенных глубже слоя поверхностных оксидов, отчетливо появляется при энергии возбуждения 0.5–0.8 кэВ.

Форма  $L_{2,3}$ -полосы Al в AlMg оказывается более сложной, состоящей из четырех максимумов *A, B, C, D*, и не описывается суперпозицией полос чистого металла и оксида  $Al_2O_3$ . Можно показать, что форма полосы определяется эффектом поглощения выходящего характеристического излучения алюминия относительно толстым слоем оксида MgO, формирующимся на поверхности сплава. Действительно, по данным [6],  $L_{2,3}$ -спектр поглощения магния в MgO имеет тонкую структуру в области 60–75 эВ. Проходя через слой MgO, сформировавшийся в результате диффузии магния на поверхности сплава AlMg, характеристический  $L_{2,3}$ -спектр металлического алюминия искажается, причем наблюдаемые в распределении интенсивности минимумы по энергетическому положению соответствуют максимумам спектра поглощения. По внешнему виду искаженная таким образом полоса алюминия случайно напоминает суперпозицию  $L_{2,3}$ -полос алюминия в чистом металле и в  $Al_2O_3$ . Такое совпадение привело к ошибке интерпретации экспериментальных результатов, допущенной в работе [3].

$L_{2,3}$ -полоса кремния имеет энергию, примерно на 20 эВ большую, чем энергия  $L_{2,3}$ -полосы алюминия. Она попадает на тот участок спектра алюминия, в котором обнаружен спутник кратной ионизации основной полосы [7,8]. Поскольку концентрация кремния в тройном сплаве мала, трудно ожидать большой интенсивности его полосы даже при наличии диффузии из объема к поверхности в процессе термической обработки. Поэтому для выделения излучения кремния необходимо знать детальное распределение в этом спектральном диапазоне излучения алюминия. Для этой цели нами были исследованы спектры металлического алюминия и оксида  $Al_2O_3$ . Результаты исследования показаны на рис. 2.

Полосы *A* являются спутниками кратной ионизации  $L_{2,3}$ -полосы алюминия. Их форма, так же как и форма основных полос, зависит от химического состояния атомов алюминия. В целом форма полос спутников сходна с формой основных полос. Различие состоит в увеличении относительной интенсивности низкоэнергетической части полос спутников по сравнению с основными полосами. Это искажение, очевидно, связано

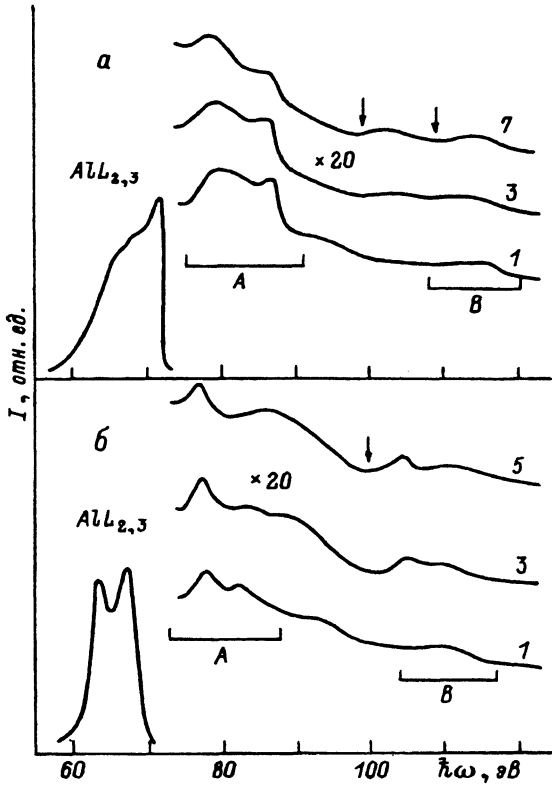


Рис. 2. Спектры излучения металлического алюминия (а) и оксида  $Al_2O_3$  (б), полученные при различных энергиях возбуждения  $E$ . Числа у кривых — энергия электронов (кэВ).

с влиянием дополнительной вакансии, в поле которой происходит рентгеновский переход. В этом случае для интерпретации формы спектров применяется так называемая модель начального состояния, учитывающая присутствие дырки [9].

Дополнительная дырка, являющаяся причиной появления спутников кратной ионизации, может появиться в результате Оже-процессов  $KL_1L_{2,3}$ ,  $KL_{2,3}L_{2,3}$ ,  $KL_{2,3}V$ ,  $L_1L_{2,3}V$  ( $V$  обозначает дырку в валентной зоне), начальные состояния которых создаются электронным ударом, а в конфигурации конечных присутствует вакансия на уровне  $L_{2,3}$ . Из рис. 2 следует, что спутник кратной ионизации существует и при энергии электронного возбуждения, не достаточной для ионизации  $K$ -оболочки алюминия (энергия связи  $1s$ -уровня примерно 1500 эВ). Поэтому начальным состоянием для излучения спутника является  $L_{2,3}V$  (результат Оже-распада  $L_1$ -вакансии). Полоса  $B$  на рис. 2 соответствует переходам электронов на вакансию в  $L_1$  ( $2s$ )-оболочке алюминия. Низкая интенсивность этой полосы связана, по-видимому, с большой вероятностью безрадиационного заполнения  $2s$ -состояния.

При увеличении энергии электронов первичного пучка в спектрах излучения появляются минимумы. Они совпадают по энергии с максимумами спектров поглощения металлического алюминия и  $Al_2O_3$ , положение которых обозначено на рис. 2 стрелками. Поэтому такие изменения формы спектров можно связать с эффектом самопоглощения выходящего излучения в материале образцов.

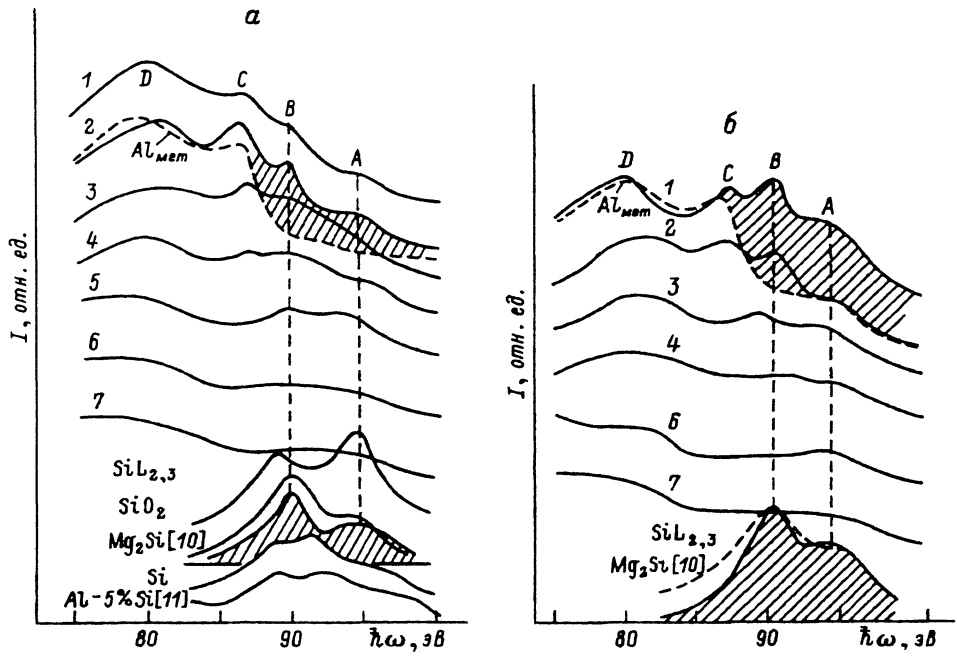


Рис. 3. Зависимости формы эмиссионного спектра сплава AlMgSi, прошедшего термообработку  $T = 470^\circ \text{C}$  с продолжительностью  $t = 1$  (а) и 2 ч (б), от энергии первичных электронов.

Сравнительный анализ формы  $L_{2,3}$ -полосы кремния (заштрихованные области).  $E$ , кэВ: 1 — 5.0, 2 — 3.0, 3 — 1.0, 4 — 0.8, 5 — 0.65, 6 — 0.5, 7 — 0.35.

Рассмотрим теперь участок спектра излучения сплава AlMgSi, включающий в себя  $L_{2,3}$ -полосу кремния. На рис. 3,а,б показаны зависимости формы спектров тройного сплава от энергии первичных электронов в указанном диапазоне длин волн для разных режимов термообработки. С повышением энергии электронов в спектрах постепенно формируется структура, состоящая из четырех максимумов: А, В, С и D. Максимумы С и D оказываются близкими по энергии к положению максимумов спутника кратной ионизации  $L_{2,3}$ -полосы металлического алюминия (рис. 2). Максимумы А и В в спектре двойного сплава и в спектре тройного сплава, не прошедшего термической обработки, отсутствуют. По-видимому, именно эти максимумы принадлежат  $L_{2,3}$ -полосе кремния. Их появление в спектре после термообработки указывает на активацию диффузии атомов кремния из объема к поверхности образцов в процессе термообработки.

Однако диффузия кремния отличается от диффузии магния прежде всего тем, что кремний в заметных количествах на самой поверхности сплава отсутствует (максимумы А и В исчезают при понижении энергии возбуждения). Эти максимумы формируются при увеличении глубины зондирования вместе со структурой, характерной для спутников кратной ионизации полосы металлического алюминия (максимумы С и D). Поэтому есть основание предполагать, что атомы кремния, диффундируя к поверхности, скапливаются вблизи нижней границы оксидного слоя.

Для того чтобы ответить на вопрос о том, в каком химическом состоянии находятся атомы кремния, попытаемся оценить форму  $L_{2,3}$ -полосы. Поскольку контрастность и интенсивность спектра кремния малы, оценка будет носить качественный характер.

Для выделения излучения кремния попытаемся «вписать» в спектры сплава спутниковую полосу  $L_{2,3}$ -спектра металлического алюминия, выравнивая интенсивности максимумов  $D$ . На рис. 3, *a*, *b* этой процедуре соответствуют штриховые спутниковые полосы. Заштрихованная часть соответствует разности между спектрами сплава и полосой спутника кратной ионизации. Она дает оценку формы  $L_{2,3}$ -полосы кремния и показана на рисунках внизу.

В каком химическом окружении могут находиться атомы кремния? Наиболее вероятные варианты ближайшего окружения — атомы алюминия, магния, кремния и кислорода. Поэтому для сравнительного анализа формы полосы кремния в соответствующих соединениях и сплавах. На рис. 3, *a* изображены  $L_{2,3}$ -полосы кремния в интерметаллиде  $Mg_2Si$  [10], твердом растворе  $Al - 5\% Si$  [11], оксиде  $SiO_2$  и чистом кремнии (последние получены в настоящей работе).

Видно, что выделенный спектр по форме и энергетическому положению максимумов больше всего сходен с  $L_{2,3}$ -полосой кремния в  $Mg_2Si$ . Следовательно, на основе рентгеноспектральных данных можно сделать вывод о том, что кремний, расположенный в области интерфейса металл-оксид, находится в химическом соединении с магнием  $Mg_2Si$ .

Как следует из рис. 3, *b*, увеличение длительности термообработки приводит к увеличению толщины слоя, содержащего  $Mg_2Si$ , причем его нарастание происходит вглубь от межфазовой границы оксид-металл. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности и контрастности полосы кремния (максимумы  $A$  и  $B$ ) для энергии возбуждения  $E = 5.0$  кэВ в сплаве  $AlMgSi$ , прошедшем термообработку длительностью  $t = 2$  ч (рис. 3, *b*) по сравнению со сплавом, прогретым в течение 1 ч (рис. 3, *a*). Такая же тенденция наблюдается и при повышении температуры прогрева образцов. Для условий термообработки  $T = 470^\circ C$ ,  $t = 1$  ч (рис. 3, *a*) толщина обогащенного соединением  $Mg_2Si$  слоя составляет примерно 100 нм.

Из общих соображений видно, что форма  $L_{2,3}$ -спектра магния в  $Mg_2Si$  должна отличаться от таковой в  $MgO$ . Однако, поскольку концентрация  $Mg_2Si$  в области межфазовой границы невелика и значительно меньше концентрации магния в слое поверхностных оксидов, выделить вклад слабой полосы  $Mg_2Si$  на фоне интенсивной полосы  $MgO$  не удалось.

Полученные данные позволяют представить процесс термического окисления сплава  $AlMgSi$  следующим образом. При нагреве выше  $400^\circ C$  значительно активизируется диффузия магния и кремния из объема к поверхности сплава. Атомы магния, проходя сквозь слой естественного оксида  $Al_2O_3$ , выходят на поверхность сплава и, соединяясь с кислородом, образуют слой оксида  $MgO$ . Различие кристаллической структуры оксидов  $MgO$  и  $Al_2O_3$ , а также длин связей  $Mg-O$  и  $Al-O$  может приводить к возникновению микротрещин и микропор в слое смешанного оксида  $MgO-Al_2O_3$ , ускоряющих процесс окисления. Скорость окисления поэтому определяется скоростью диффузии атомов магния к слою поверхностных оксидов. Атомы кремния диффундируют к поверхности с меньшей скоростью и не появляются ни в оксидном слое, ни на поверхности сплава. Повышенная концентрация атомов кремния наблюдается в слоях сплава, примыкающих к границе с оксидом. При этом атомы крем-

ния находятся в химической связи с диффундирующими к поверхности атомами магния, образуя интерметаллическое соединение  $Mg_2Si$ . Химическое связывание значительно понижает скорость поступления атомов магния в слой поверхностных оксидов и тем самым уменьшает скорость окисления сплава  $AlMgSi$  по сравнению с двойным сплавом  $AlMg$ .

### Список литературы

- [1] Kertesz L., Kojnok J., Szasz A. // *Rec. Dev. in Cond. Matter Phys.* / Ed J.T. De Vreese, L.F. Lemmens, V.E. Van Doren, J. Van Royen. Plenum Publ. Corp., 1981. V. 2. P. 89-94.
- [2] Kojnok J., Szasz A., Kertesz L., Shulakov A. // *Phys. Status Solidi.* 1981. V. A72. P. 131-134.
- [3] Шулаков А.С., Степанов А.П., Атиех Д., Сас А. // *Физ. мет. и металловед.* 1986. Т. 62. № 6. С. 1136-1143.
- [4] Шулаков А.С., Степанов А.П., Атиех Д. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 1. С. 241-243.
- [5] Shulakov A.S. // *Cryst. Res. Technol.* 1988. V. 23. N 6. P. 835-838.
- [6] Фомичев В.А., Жукова И.И. // *ФТТ.* 1968. Т. 10. № 12. С. 3753-3755.
- [7] Aita O., Sagawa T.J. // *Phys. Soc. Jap.* 1969. V. 27. N 1. P. 164-175.
- [8] Neddermeyer H., Wiech G. // *Phys. Lett.* 1970. V. A31. P. 17-18.
- [9] Barth U., Grossman G. // *Sol. State Commun.* 1979. V. 32. N 8. P. 645-649.
- [10] Harrison R. // *Phil. Mag.* 1970. V. 22. N 175. P. 131-134.
- [11] Das Gupta K., Wood E. // *Phil. Mag.* 1975. V. 46. N 372. P. 77-86.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
25 февраля 1993 г.