*Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met.* 2011, т. 12, сс. 183–207
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

© 2011 ИМФ (Институт металлофизики
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Напечатано в Украине.

PACS numbers: 68.37.Hk, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 73.22.Lp, 79.20.Uv, 82.80.Pv

# Елементарні збудження електронів у приповерхневій області аморфного та відпаленого стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$

В. О. Тіньков, А. С. Ходаківський

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Методою спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів досліджено електронні стани поверхні аморфного та відпаленого стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ (FINEMET) і його компонентів. Характеристичні втрати електронів вимірювалися зміною енергії жмута первинних електронів $E_0$ від 150 до 650 еВ. Спектри характеристичних втрат енергії складалися з основних піків, яких інтерпретували як такі, що відповідають поверхневим й об'ємним плазмонам, їх модам, міжзонним переходам та йонізаційним втратам. З'ясовано, що виміряні енергії збудження плазмонів не відповідають розрахованим значенням згідно з класичною теорією колективних збуджень у твердому тілі. Для всіх зразків спостерігалися зміни інтенсивности ліній поверхневих та об'ємних плазмонів в залежності від енергії первинних електронів $E_0$.

Electron energy loss spectroscopy is used at investigation of the electron states of amorphous and annealed $Fe_{73.6}Cu_1Nb_{2.4}Si_{15.8}B_{7.2}$ alloy surface and alloy components. Electron energy losses are measured at changing of the primary electron beam energies $E_0$ from 150 to 650 eV. The characteristic energy loss spectra consist of main peaks, which are interpreted as corresponding to the surface and bulk plasmons, combination surface and bulk loss, high harmonics of plasma losses, interband transitions, and ionization of core levels. The measured energies for the plasmon excitations are found to be in disagreement with values calculated according to the classical theory of the collective excitations in solids. Changes in the intensity lines of surface and bulk plasmons are observed for all specimens depending on primary electron energy $E_0$.

Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов исследованы состояния электронов поверхности аморфного и отожжённого сплава $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ (FINEMET) и его компонентов. Характеристические потери электронов измерялись в интервале энергии пучка первичных электронов $E_0$ от 150 до 650 эВ. Спектры характеристических потерь состояли из пиков, которые интерпретировались как соответствующие по-

верхностным и объёмным плазмонам, их модам, межзонным переходам и ионизационным потерям. Установлено, что измеренные энергии возбуждения плазмонов отличаются от результатов, полученных в рамках классической теории коллективных возбуждений в твёрдом теле. Для всех образцов наблюдались изменения интенсивности линий поверхностных и объёмных плазмонов в зависимости от энергии первичных электронов $E_0$.

**Ключові слова:** аморфний стоп $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$, поверхня, спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів, плазмони, йонізаційні втрати.

*(Отримано 8 лютого 2011 р.)*

## 1. ВСТУП

Останнім часом особливий інтерес серед магнето-м'яких матеріялів представляє новий аморфний стоп $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$. Цей аморфний стоп з нанокристалічною структурою зерна, відомий як FINEMET, є дуже принадним магнето-м'яким матеріялом через його відмінну магнетну проникність навіть у діяпазоні високих частот [1, 2]. Такий тип матеріялів виготовляється з швидко загартованого аморфного матеріялу відпалом при температурах вище, аніж температура кристалізації. Зазвичай FINEMET складається з надмалих зерен в декілька десятків нанометрів, що, як вважається, викликають магнето-м'які властивості [2]. Багато робіт [1–4] по стопам FINEMET було присвячено дослідженню магнетних властивостей, електронної структури, поверхневого складу, аморфної структури та стану поверхні стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ), Рентґенової фотоелектронної спектроскопії, часовопролітної вторинної мас-спектрометрії та рентґеноструктурної аналізи, але на даний час відсутні дослідження характеристичних втрат енергії електронів.

Спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів (СХВЕЕ) є потужною методикою аналізу поверхні, може бути використана для одержання інформації про фізико-хемічний стан матеріялу як функції від глибини зондування через варіювання енергії пучка первинних електронів $E_0$ [5, 6]. СХВЕЕ дуже чутлива до хемічного стану та структури приповерхневої области твердого тіла. Загалом СХВЕЕ складається з характеристичних втрат електронів, які з'являються через міжзонний та внутрішньозонний електронні переходи, йонізаційні втрати, поверхневі й об'ємні плазмони. Характеристичні піки завдяки електронним збудженням залежатимуть від густини заповнених або порожніх електронних станів матеріялів і піки збуджень плазмонів будуть залежати від властивостей електронів провідности. Таким чином, правильна інтерпретація експериментальних спектрів СХВЕЕ може дати значну інфор-

мацію про природу речовини.

Метою даної роботи є дослідження спектрів характеристичних втрат енергії поверхні аморфного стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ до і після відпалу в діяпазоні енергії первинних електронів $E_0 = 150–650$ еВ. Спектри втрат енергії електронів (ВЕЕ) з поверхні аморфного стопу можуть бути складні в їх інтерпретації; в цьому випадку були вимірювані спектри ВЕЕ компонентів стопу для того, щоб повністю та точно розуміти виявлені втрати енергії для поверхні стопу.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Аморфні стрічки, товщиною 25 мкм та шириною 10 мм, були виготовлені методою швидкого охолодження розтопу на обертаючому мідному диску в Інституті металофізики НАН України. Аморфний стан стопу був перевірений за допомогою рентґеноструктурної аналізи (Fe$K_\alpha$). Результати рентґеноструктурної аналізи аморфного та відпаленого станів зображено на рис. 1. Як це і зазвичай спостерігається для аморфного стопу, широкий дифракційний пік Fe є домінуючим. Для відпаленого або кристалічного стопу реєструється основний пік $\alpha$-Fe (110) та інші маленькі дифракційні піки (200) й (211). Для контролю якості морфології поверхні аморфного стопу використовували растровий електронний мікроскоп (РЕМ) JSM-6490LV (JEOL, Японія) з енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCA Energy 450XT, який використовувався для напівкількісної аналізи. Для РЕМ-досліджень було вибрано два режими зйомки поверхні за допомогою детектора вторинних електронів та обернено розсіяних електронів.

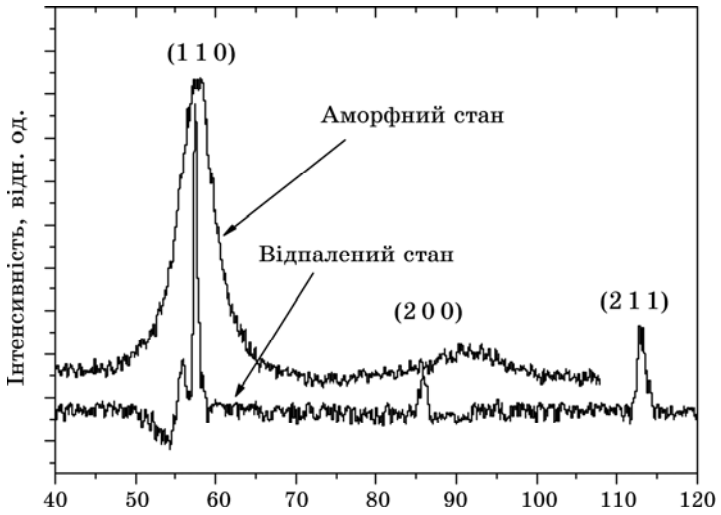


**Рис. 1.** Результати рентґеноструктурної аналізи стопу $Fe_{73.6}Cu_1Nb_{2.4}Si_{15.8}B_{7.2}$.

Всі експерименти було виконано в надвисоковакуумній системі з робочим тиском нижче $5 \cdot 10^{-8}$ Па після відпалу [7]. Камера була оснащена квазисферичним енергоаналізатором, який дозволяв реалізувати наступні методи дослідження: Оже-електронна спектроскопія (ОЕС), спектроскопія втрат енергії електронів та дифракція повільних електронів. Розрізняльна здатність аналізатора по енергії складала $\Delta E/E = 0{,}1–0{,}3\%$ для енергій $E_0 < 650$ еВ. Всі спектри ВЕЕ були виміряні в діяпазоні енергії первинних електронів $E_0 = 150–650$ еВ з кроком 50 еВ.

Присутність значної кількости сірки, вуглецю, азоту та кисню на поверхні матеріялу, спонукало до використання кількох циклів бомбардування йонами $Ar^+$ (600 еВ) з густиною електричного струму 5 мкА/см$^2$ при нормальному куті падіння на поверхні зразка. Вважали, що поверхня зразків є атомарно чистою в тому випадку,

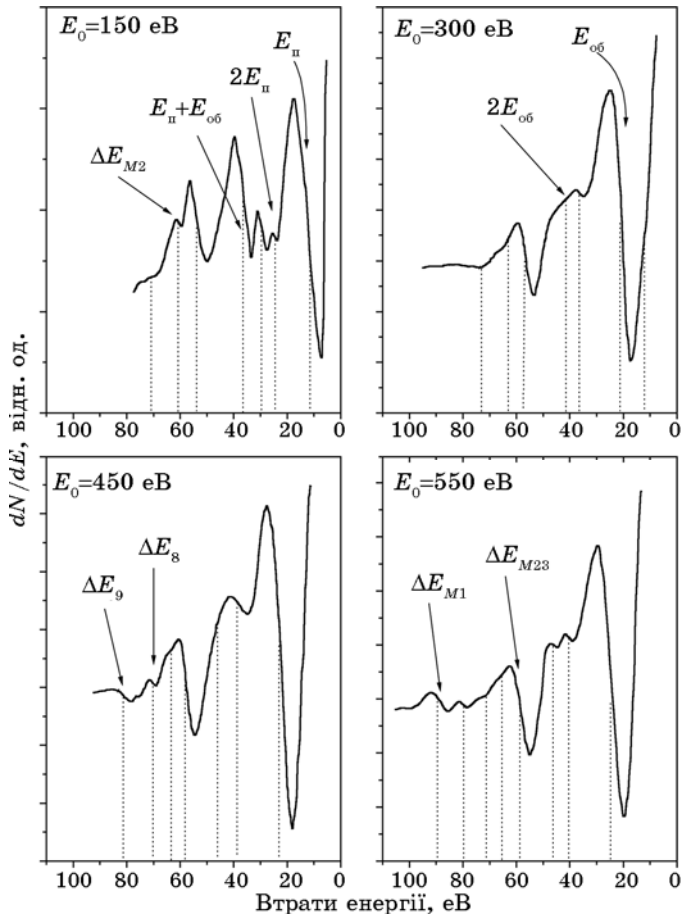


**Рис. 2.** Спектри ВЕЕ, одержані для полікристалічного Fe при різних $E_0$.

коли піки S, N та O були відсутні в ОЕС-спектрах, але для аморфних стрічок було виявлено, що концентрація вуглецю складає приблизно до 1% . Спектри ВЕЕ також були виміряні для відпаленого стану стопу. Для цього аморфна стрічка нагрівалася за допомогою вольфрамової спіралі до температури $T \approx 750$°C (1023 K) протягом 15 хв. Температура вимірювалася за допомогою Pt/Pt–10% Rh термопари, що була прикладена до поверхні стопу. Відпалений стан стопу аналізували рентґеноструктурною методою (рис. 1).

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Спектри ВЕЕ для чистих компонентів стопу Fe, Si, B, Nb та аморфного стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ (вільна поверхня) представлені на рис. 2–6 для енергій пучка первинних електронів $E_0$ у діяпазоні від

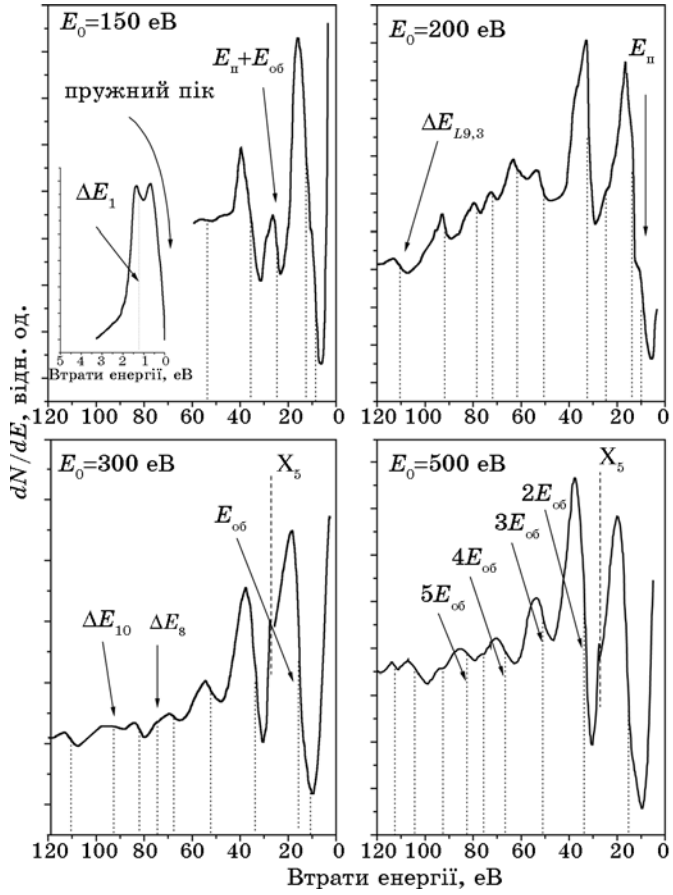


**Рис. 3.** Спектри ВЕЕ, одержані для полікристалічного Si при різних $E_0$.

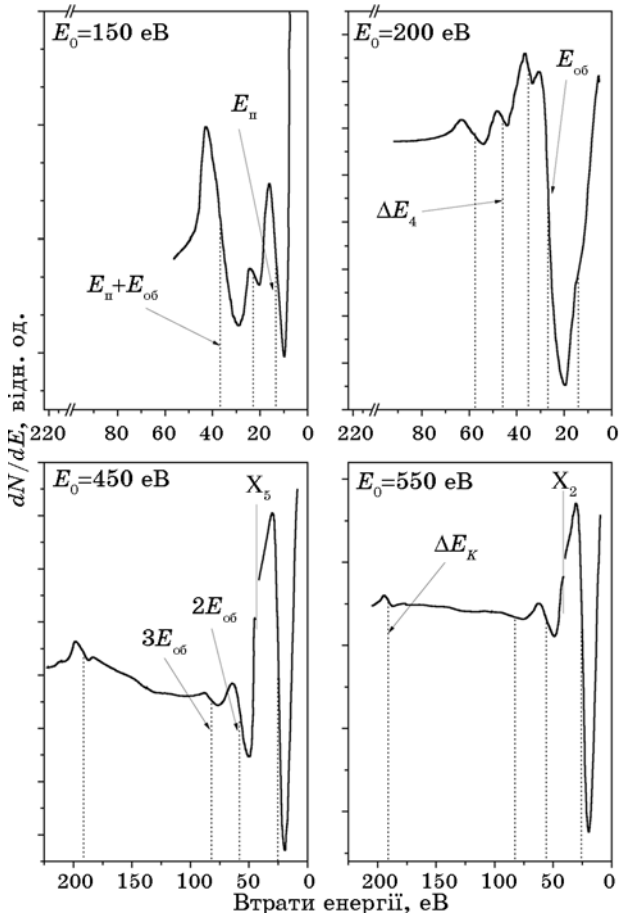


**Рис. 4.** Спектри ВЕЕ, одержані для полікристалічного B при різних $E_0$.

150 до 650 еВ. Для чистої міді експериментальні дані були взяті з роботи [8]. В спектрах ВЕЕ були вибрані наступні типи характеристичних втрат: міжзонні та внутрішньозонні електронні переходи, плазмонні збудження та їх гібридні моди, йонізаційні втрати та деякі не ідентифіковані піки.

В таблиці наведено середні значення перерахованих вище втрат та їх природа збудження в усьому діяпазоні енергії первинних електронів $E_0$. Аналізу втрат енергії електронів для зразків буде обговорено нижче.

Основна проблема при інтерпретації експериментальних результатів характеристичних втрат енергії — вирішити, які з втрат, що спостерігаються, мають бути інтерпретовані як плазмонні втрати. Згідно з роботою [9] використовується наступний критерій: 1) або втрата енергії з'являється через серії ліній з рівними інтервалами

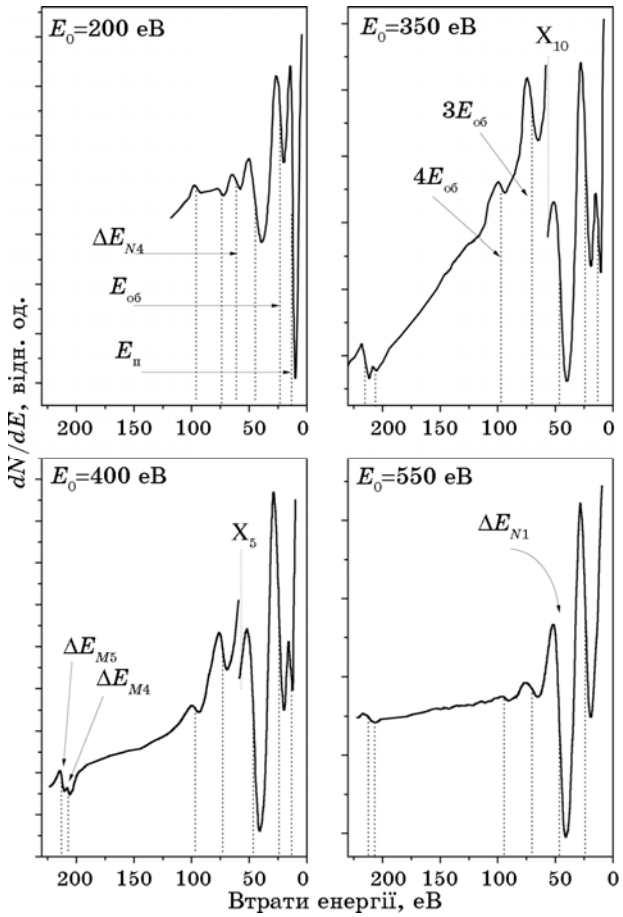


**Рис. 5.** Спектри ВЕЕ, одержані для полікристалічного Nb при різних $E_0$.

(однаково роздільних ліній) в залежності від $E_0$, або знайдена тільки одна широка лінія за таких обставин, що запобігло б спостереженню багатьох втрат; 2) у випадках, коли є відносна інтенсивність різних характеристичних ліній втрат, лінії плазмонів ідентифікуються як найбільш інтенсивні втрати в спектрах; 3) подібність з експериментальними даними інших авторів, де тверде тіло було досліджено декількома різними експериментами. Розглядаємо лише ті лінії втрат, що були виявлені всіма дослідниками.

Такі критерії були необхідні, оскільки була значна кількість варіантів втрат, повідомлених різними дослідниками; критерії виявилися абсолютно вдалими при ідентифікації плазмових втрат по всьому діяпазону $E_0$.

Для заданого інтервалу енергії первинних електронів, глибина зондування електронів $\lambda$ при фіксованій величині $E_0$ може значно

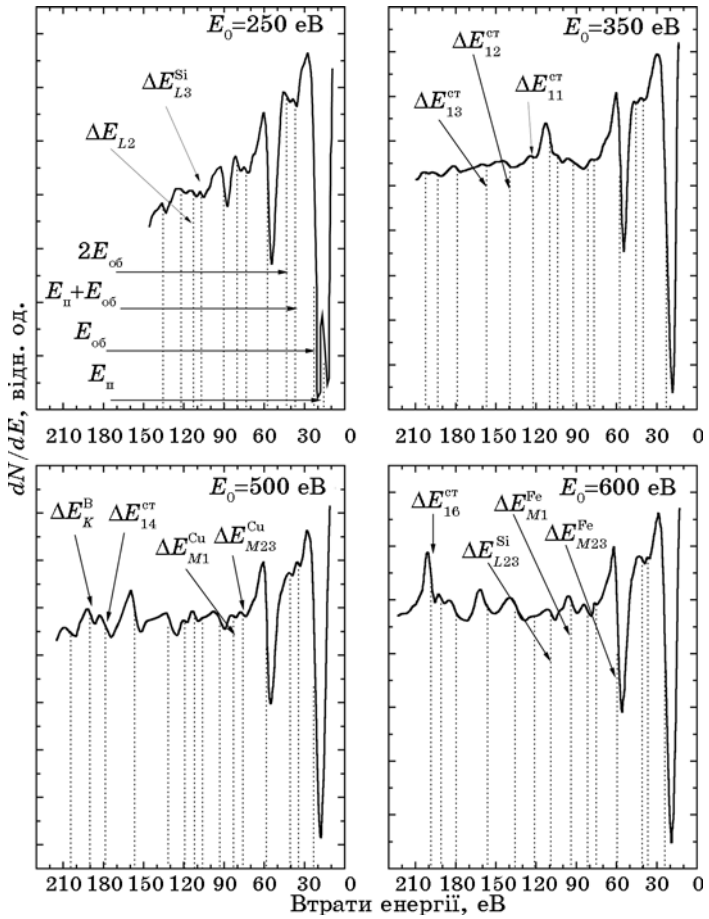


**Рис. 6.** Спектри ВЕЕ, одержані для аморфного стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ (вільна поверхня) при різних $E_0$.

відрізнятися в залежності від типу матеріялу [5]. Таким чином, коректним буде оцінити λ для всіх об'єктів дослідження. Для цього ми використовували експериментальні дані для довжини вільного пробігу електронів λ, яких зібрано у роботах [10, 11] для чистих хемічних елементів. Далі, одержані дані апроксимували наступною функцією:

$$\lambda = kE_0^{\,n}, \qquad (1)$$

де $k$, $n$ — параметри підгонки. В результаті для чистих елементів були одержані наступні коефіцієнти: для Fe $k = 0{,}46$, $n = 0{,}48$; для Si $k = 0{,}19$, $n = 0{,}67$; для Cu $k = 0{,}85$, $n = 0{,}39$; для Nb $k = 0{,}24$, $n = 0{,}65$; для B $k = 0{,}37$, $n = 0{,}49$ (де $\lambda(E_0)$ у Å).

**ТАБЛИЦЯ.** Усереднені данні характеристичних втрат енергії електронів для Fe, Si, B, Nb, Cu і поверхні аморфного стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ та їх інтерпретація в діапазоні енергій $E_0 = 150–650$ еВ.

| $i$ | Fe | | Si | | B | | Nb | | Cu* | | $Fe_{73.6}Cu_1Nb_{2.4}Si_{15.8}B_{7.2}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta E_i$ (еВ) | Інтерпретація | $\Delta E_i$ (еВ) | Інтерпретація | $\Delta E_i$ (еВ) | Інтерпретація | $\Delta E_i$ (еВ) | Інтерпретація | $\Delta E_i$ (еВ) | Інтерпретація | $\Delta E_i$ (еВ) | Інтерпретація |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 1 | 13,1 | $E_п$ | 1,3 | $\Delta E_1$ | 12,1 | $E_п$ | 13,6 | $E_п$ | 8,9 | $\Delta E_1$ | 14,1 | $E_п$ |
| 2 | 23,5 | $E_{об}$ | 8,9 | $E_п$ | 25,8 | $E_{об}$ | 24,3 | $E_{об}$ | 12,5 | $\Delta E_{M4,5}$ | 23,1 | $E_b$ |
| 3 | 24,5 | $2E_п$ | 14,9 | $E_{об}$ | 36,5 | $E_п + E_{об}$ | 46,4 | $\Delta E_{N2}$ | 21,8 | $E_п$ | 37 | $E_п + E_{об}$ |
| 4 | 37 | $E_п + E_{об}$ | 24 | $E_п + E_{об}$ | 46 | $\Delta E_4$ | 61,4 | $\Delta E_{N1}$ | 27,8 | $E_{об}$ | 44 | $2E_{об}$ |
| 5 | 47 | $2E_{об}$ | 34 | $2E_{об}$ | 51,6 | $2E_{об}$ | 73,7 | $3E_{об}$ | 37,5 | $\Delta E_{M1,2}$ | 57,5 | $\Delta E^{Fe}_{M2,3}$ |
| 6 | 57,5 | $\Delta E_{M2,3}$ | 51,5 | $3E_{об}$ | 77,4 | $3E_{об}$ | 96,4 | $4E_{об}$ | 42 | $\Delta E_6$ | 75,5 | $\Delta E^{Cu}_{M2,3}$ |
| 7 | 62 | $\Delta E_{M2}$ | 66 | $4E_{об}$ | 191 | $\Delta E_K$ | 207 | $\Delta E_{M4}$ | 55,7 | $\Delta E_7$ | 82 | $\Delta E^{Cu}_{M1}$ |
| 8 | 71,5 | $\Delta E_8$ | 72–78 | $\Delta E_п$ | | | 212 | $\Delta E_{M5}$ | 68,5 | $\Delta E_8$ | 92 | $\Delta E^{Fe}_{M1}$ |
| 9 | 83 | $\Delta E_9$ | 82 | $5E_{об}$ | | | | | 74 | $\Delta E_{M2,3}$ | 103 | $\Delta E^{Si}_{L2}$ |
| 10 | 92 | $\Delta E_{M1}$ | 92 | $\Delta E_{10}$ | | | | | 81,6 | $\Delta E_{M1}$ | 110 | $\Delta E^{Si}_{L3}$ |
| 11 | | | 109 | $\Delta E_{L2,3}$ | | | | | | | 122 | $\Delta E^{ст}_{11}$ |
| 12 | | | | | | | | | | | 136,6 | $\Delta E^{ст}_{12}$ |
| 13 | | | | | | | | | | | 157,5 | $\Delta E^{ст}_{13}$ |
| 14 | | | | | | | | | | | 178,5 | $\Delta E^{ст}_{14}$ |
| 15 | | | | | | | | | | | 191 | $\Delta E^{B}_K$ |
| 16 | | | | | | | | | | | 201,4 | $\Delta E^{ст}_{16}$ |

* Дані взято з роботи [8].

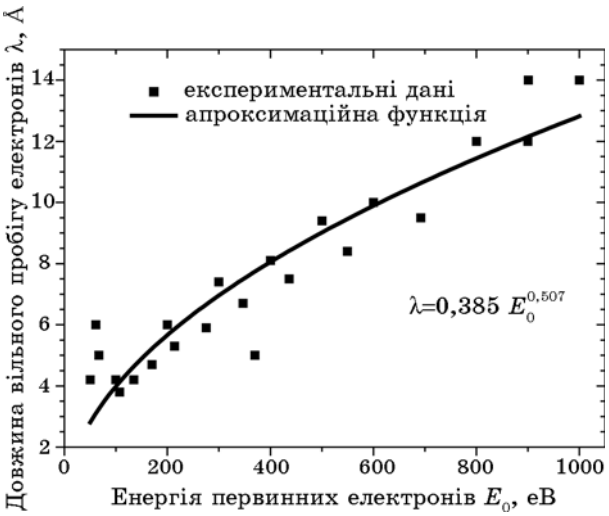


**Рис. 7.** Експериментальні дані залежности довжини вільного пробігу електронів λ від енергії первинних електронів $E_0$ для чистих компонентів стопу $Fe_{73.6}Cu_1Nb_{2.4}Si_{15.8}B_{7.2}$.

У випадку аморфного стопу $Fe_{73.6}Cu_1Nb_{2.4}Si_{15.8}B_{7.2}$ ми апроксимували всі дані для чистих елементів, яких наведено на рис. 7, та одержали наступні параметри $k = 0{,}385$ та $n = 0{,}507$. Це дозволяє оцінити глибину зондування поверхні при зміні енергії первинних електронів $E_0 = 150–650$ еВ, яка змінюється від 4,88 Å до 10,27 Å.

### 3.1. Плазмонні збудження

В рамках моделю газу вільних електронів енергія плазмону визначається наступним виразом [9]:

$$E_{об} = \hbar\omega_0 = \hbar\sqrt{\frac{e^2 n}{m\varepsilon_0}}\,, \tag{2}$$

де $\hbar$ — Планкова стала; $\omega_0$ — циклічна частота об'ємного плазмону; $e$ та $m$ — заряд та маса електрону відповідно; $n$ — кількість валентних електронів на одиницю об'єму; $\varepsilon_0$ — діелектрична проникність вільного простору. Енергія поверхневого плазмону $E_п$ пов'язана с енергією об'ємного плазмону наступним рівнанням [12]:

$$E_п = E_{об}\big/\sqrt{1+\varepsilon_п}\,, \tag{3}$$

де $\varepsilon_п$ — діелектрична константа. В рамках моделю розглядається $\varepsilon_п = 1$, тобто $E_п = E_{об}\big/\sqrt{2}$.

По-перше, ми будемо аналізувати енергію плазмону для чистих хемічних елементів в рамках розглянутого моделю. Якщо прийняти, що тільки електрони валентної зони беруть участь в плазмових осциляціях $n_{\mathrm{Fe}} = 8$ ($3d^6 4s^2$), $n_{\mathrm{Si}} = 4$ ($3s^2 3p^2$), $n_{\mathrm{B}} = 3$ ($2s^2 2p^1$), $n_{\mathrm{Nb}} = 5$ ($4d^4 5s^1$), $n_{\mathrm{Cu}} = 11$ ($3d^{10} 4s^1$), тоді згідно рівнань (2) та (3) енергія поверхневого плазмону та об'ємного плазмону для чистих Fe, Si, B, Nb та Cu буде $E_{\mathrm{п}}^{\mathrm{Fe}} = 21{,}56$ еВ і $E_{\mathrm{об}}^{\mathrm{Fe}} = 30{,}49$ еВ, $E_{\mathrm{п}}^{\mathrm{Si}} = 11{,}52$ еВ і $E_{\mathrm{об}}^{\mathrm{Si}} = 16{,}53$ еВ, $E_{\mathrm{п}}^{\mathrm{B}} = 16{,}33$ еВ і $E_{\mathrm{об}}^{\mathrm{B}} = 23{,}09$ еВ, $E_{\mathrm{п}}^{\mathrm{Nb}} = 13{,}78$ еВ і $E_{\mathrm{об}}^{\mathrm{Nb}} = 19{,}49$ еВ та $E_{\mathrm{п}}^{\mathrm{Cu}} = 25{,}2$ еВ і $E_{\mathrm{об}}^{\mathrm{Cu}} = 35{,}64$ еВ відповідно. Як видно з таблиці, для чистих компонентів стопу, крім Si, експериментальні піки поверхневих та об'ємних плазмонів локалізовані при нижчій втраті енергій в спектрі енергії електронів у порівнянні з тим, що слідує з моделі газу вільних електронів, але ці дані добре узгоджуються з результатами, одержаними іншими авторами [8, 13–46]. Фактично, ріжниця між експериментальними даними та моделлю газу вільних електронів спостерігалася неодноразово для багатьох хемічних елементів, і це може бути викликано такими основними причинами: 1) неповна участь валентних електронів у колективних збудженнях; 2) зміщення плазмонної енергії при появі міжзонних та внутрішньозонних переходів у спектрах ВЕЕ перехідних металів; 3) участь у процесі внутрішніх електронних оболонок з ефективною масою $m^*$, визначених по правилу суми; та, ймовірно, 4) чистота і рельєф приповерхневої області твердого тіла [9]. Наприклад, відомо, що для кремнію енергія поверхневих и об'ємних плазмонів складає 12 еВ та 17 еВ, відповідно [26–29]. Однак, згідно з нашими результатами енергія плазмонів дорівнює $\cong 9$ еВ та $\cong 15$ еВ. Найвірогідніше, зсув енергії плазмонів в сторону змен-

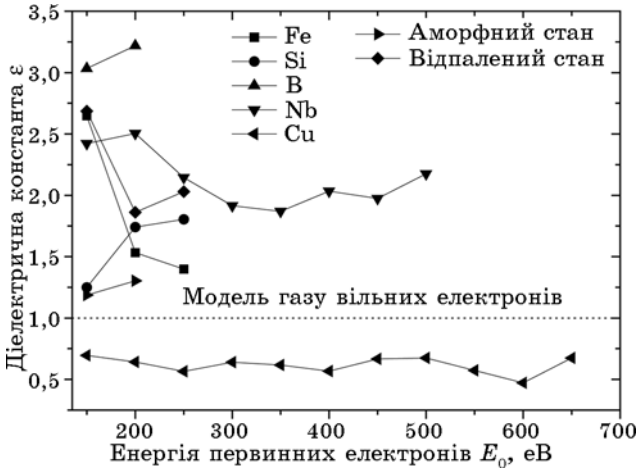


**Рис. 8.** Залежність діелектричної константи від енергії первинних електронів $E_0$ для поверхні стопу $Fe_{73.6}Cu_1Nb_{2.4}Si_{15.8}B_{7.2}$ та його чистих компонентів.

шення енергії, в порівнянні з результатами робіт [26–28], пов'язано з с поверхневими ефектами, так як глибина зондування для кремнію у вибраному діяпазоні $E_0$ невелика і змінюється від 5,4 Å до 14,5 Å. Поява оксидів кремнію на поверхні можна виключити, оскільки раніше було встановлено, що формування оксидів на поверхні кремнію призводить до значного збільшення енергії плазмонів [29, 30]. При підготовці атомно-чистої поверхні, попередньо аморфизовану поверхню кремнію бомбардували йонами арґону і в подальшому відпалювали при високий температурі. В результаті цього в приповерхневому нанорозмірному шарі можуть бути присутні як аморфна, так і кристалічна фази. Не варто виключати присутність залишкових дефектів й імплантованих йонів арґону в при поверхневій області, що обумовлено йонним опроміненням. Ми вважаємо, що у випадку кремнію сумарний внесок раніше згаданих поверхневих ефектів вірогідно призводить до зміщення енергії плазмонних збуджень в сторону зменшення енергії. Також експеримент показав, що для чистих Fe, Si, B, Nb та Cu відношення плазмових енергій $E_{об}/E_{п}$ перевищує теоретичні значення і дорівнює, відповідно, 1,79, 1,67, 2,13, 1,78 та 1,27.

На рисунку 8 зображено експериментальну залежність діелектричної константи від $E_0$ для досліджених матеріялів. Ця невідповідність між теорією та експериментом спостерігалась неодноразово для багатьох металів [13, 32, 45, 46]. Слід зазначити, що теорія передбачає абсолютно плоску поверхню в області вакуум–тверде тіло та не враховує реальний фізико-хемічний стан металевих поверхонь. Застосовуючи гідродинамічний модель для напівнескінченного металу, в якому електронна густина основного стану різко падає до нуля на межі метал–вакуум, Рітчи передбачив [46], що ґрадієнт в електронній густині може викликати вищі порядки мультипольних поверхневих збуджень на додаток до класичної поверхневої моди. Відповідно, гідродинамічна модель враховує плавне зниження електронної густини основного стану на поверхні, передбачаючи вищезазначені додаткові моди. Наприклад, для мультипольного поверхневого плазмону він передбачає, що $E_{об}/E_{п} \approx 1{,}73$ завдяки ефекту деполяризації поверхневого заряду на сферичних частинках.

Як показано на рис. 6, виміряні спектри для аморфного стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ має складну структуру, але по природі формування вони подібні до спектру для чистого Fe. Експериментально встановлено, що для аморфного стопу основні значення енергії поверхневих та об'ємних плазмонів є близькими до енергій плазмонів чистого заліза. Це не було несподіванкою, тому що концентрація Fe в стопі найбільша у порівнянні з іншими елементами. Тому, логічно, передбачається, що переважно атоми Fe зумовлюватимуть характер формування плазмових осциляцій у ВЕЕ-спектрах для стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$. Для відпаленого стопу було виявлено, що енергія плазмонних збуджень локалізована при нижчих втратах енергії у

порівнянні з аморфним станом стопу. Таким чином, в діяпазоні енергій первинних електронів $E_0 = 150–650$ еВ середня величина енергії поверхневих та об'ємних плазмонів складає $E_{\text{п}} = 14{,}1$ еВ, $E_{\text{об}} = 23{,}05$ еВ і $E_{\text{п}} = 11{,}4$ еВ, $E_{\text{об}} = 21{,}83$ еВ для аморфного та відпаленого стану відповідно.

Модель газу вільних електронів передбачає, що первинні електрони з енергією $E_0$ можуть зазнавати багаторазові та гібридні втрати на плазмонних збудженнях, що експериментально спостерігалось для багатьох хемічних елементів [9, 47]. В нашому випадку ідентифікацію комбінованих втрат було засновано на наступних спостереженнях: по-перше, було з'ясовано, що інтенсивність цих піків є чутливою до забруднення поверхні, та, по-друге, вони з'являються при енергії, рівної сумі поверхневих та/чи об'ємних втрат. Гібридні мо-

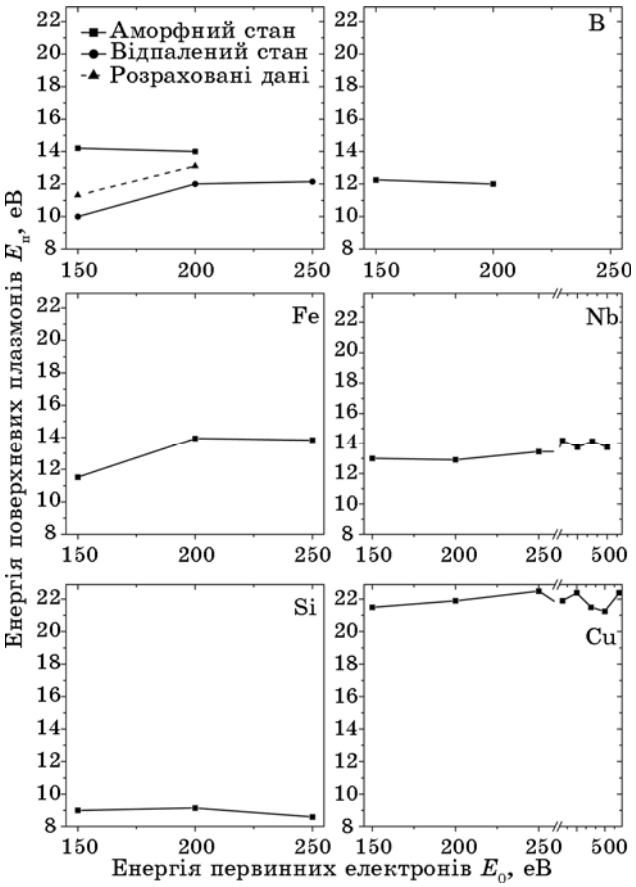


**Рис. 9.** Залежність енергії поверхневих плазмонів $E_{\text{п}}$ від енергії первинних електронів $E_0$ для поверхні стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ та його чистих компонентів.

ди поверхнево-об'ємних втрат спостерігались в спектрах ВЕЕ, які інтерпретовано як суму поверхневих та об'ємних плазмонів $E_{об} + E_{п}$, для елементів Fe, Si, B і стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ дорівнюють 37 еВ, 24 еВ, 36,5 еВ і 37 еВ відповідно. Були виявлені комбінації багаторазових втрат плазмонних мод: для Fe $2E_{п} \approx 24{,}5$ еВ, $2E_{об} \approx 47$ еВ; для Si $2E_{об} \approx 34$ еВ, $3E_{об} \approx 51{,}5$ еВ, $4E_{об} \approx 66$ еВ, $5E_{об} \approx 82$ еВ; для O $2E_{об} \approx 51{,}6$ еВ, $3E_{об} \approx 77{,}4$ еВ; для Nb $3E_{об} \approx 73{,}7$ еВ, $4E_{об} \approx 96{,}4$ еВ; для поверхні стопу $2E_{об} \approx 44$ еВ. Наведена інтерпретація щодо вищих гармонік поверхневих і об'ємних плазмонів та їх комбінацій узгоджується з результатами, яких було представлено в інших експериментальних роботах для чистих компонентів стопу [13–40].

На рисунках 9 і 10 представлено залежності енергії поверхневих і

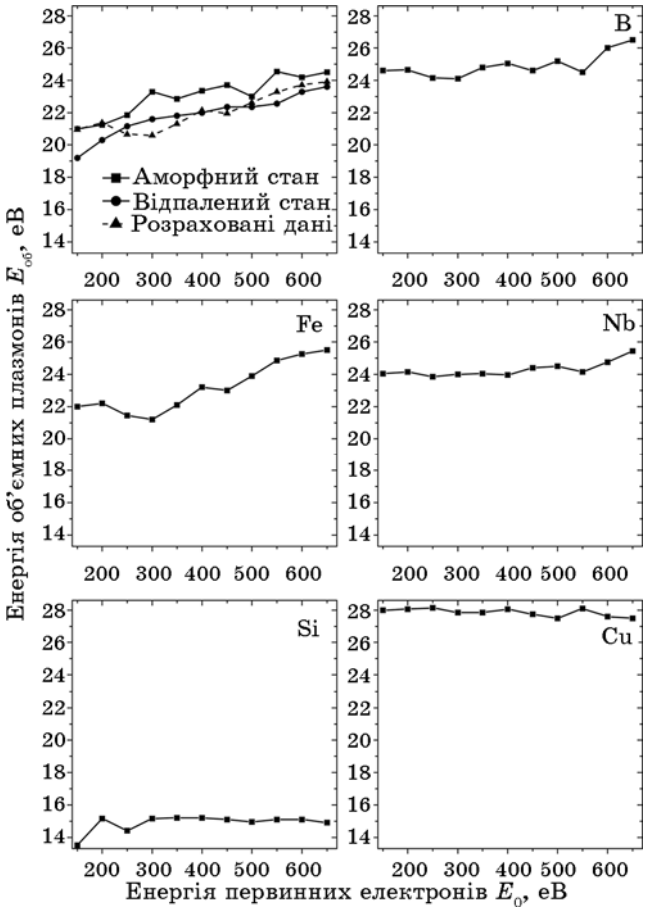


**Рис. 10.** Залежність енергії об'ємних плазмонів $E_{об}$ від енергії первинних електронів $E_0$ для поверхні стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ та його чистих компонентів.

об'ємних плазмонів у діяпазоні енергії пучка первинних електронів 150–650 еВ для чистих Fe, Si, B, Nb, Cu і стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$. Для всіх зразків спостерігався немонотонний характер енергії від $E_0$. Було встановлено незначну зміну енергії поверхневих плазмонів для Si, B, Nb, Cu та аморфного стопу в діяпазоні енергій $E_0 = 150–250$ еВ. Для Fe та відпаленого стопу поведінка $E_п$ від $E_0$ має ідентичний характер та значення $E_п$ збільшується із підвищенням енергії первинних електронів $E_0$. Спостерігалося зменшення енергії об'ємного плазмону $E_{об}$ при $E_0 < 300$ еВ для Fe та поступове зростання енергії об'ємного плазмону $E_{об}$ із збільшенням енергії $E_0$ для Fe, Si, B, Nb, аморфного та відпаленого стопу, і незначне зменшення для Cu. Залежності $E_п$ та $E_{об}$ від $E_0$ мають однакову тенденцію для аморфного та відпаленого станів стопу. Однак, для аморфного стопу поверхневі та об'ємні плазмони локалізовані при вищих втратах енергії у порівнянні з відпаленим стопом у всьому діяпазоні енергії $E_0$.

Ріжниця в локалізації енергії плазмонів в залежності від стану стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ може буди пояснена в термінах «вільного об'єму». Добре відомо [48], що густина аморфних стопів на кілька процентів нижче від густини кристалічних стопів одного й того ж хемічного складу. Це визвано тим, що в аморфних стопах існують області (вільний об'єм) з флуктуаціями електронної густини, розмір яких може варіюватися від долів атомного діяметра до кількох сотень нанометрів в залежності від експериментальних умов одержання аморфних стрічок. Зазвичай вільний об'єм розділяють на дві основні складові: структурно-обумовлений та надлишковий. Надлишковий вільний об'єм уявляють як дефект внутрішньої структури, видалення якого не призводить до зміни характеристик аморфного стану. В протилежність цьому, структурно-обумовлена складова є невід'ємною характеристикою аморфного стану, яка повністю анігілює тільки при повній кристалізації стопу [49]. Оскільки наявність вільного об'єму в аморфному стопі буде викликати внутрішні напруги, логічно припустити, що це може призводити до збільшення енергії плазмонів. Нагрів аморфного стопу буде стимулювати процеси структурної релаксації і анігіляцію дефектів структури чи вільного об'єму. Як результат, це призведе до зменшення енергії плазмонних збуджень, що й було встановлено в наших експериментальних результатах.

При розсіюванні первинних електронів від поверхні металів та їх стопів у роботах [8, 44, 45, 50] неодноразово спостерігалась дисперсія плазмонів при змінюванні енергії $E_0$. Виявлена залежність енергій поверхневих та об'ємних плазмонів від енергії первинних електронів (рис. 9 та 10) може бути пов'язана з дисперсією плазмонних осциляцій, тобто із залежністю між частотою та хвильовим вектором плазмону $\omega = \omega(\mathbf{q})$ [47]. Дуже цікавою є поведінка функції $E_п$ в залежності від $E_0$, як характеристика приповерхневої області. Де-

якими авторами [51, 52] теоретично досліджувався вплив неоднорідної густини електронних станів в приповерхневій області на дисперсію плазмонних осциляцій. В [51] була запропонована модель, що дозволяє одержати аналітичне рішення, яке описує профіль електронної густини поверхні: надлишок або дефіцит електронів провідности в тонких поверхневих шарах. За цим модельом нахил $E_{\text{п}}(k_{\|})$ відповідає випадку, коли є дефіцит електронів провідности для Si, B та надлишок електронів провідности для металів Fe, Nb, Cu. На нашу думку, для компонентів стопу спостережуваний шар із зміненою густиною електронів провідности пов'язаний з зміною міжплощинних відстаней (поверхнева релаксація: розширення та стискання) зовнішніх шарів елементів. Для чистих Si, B це також може бути через наявність напівпровідникових властивостей цих матеріялів. Для стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ ця модель показує дефіцит та надлишок електронів провідности в тонких поверхневих шарах для аморфного та відпаленого станів відповідно. Проте ми допускаємо, що, перш за все, поява дисперсії плазмонів для різних елементів викликана складною зонною структурою та неоднорідністю густини електронних станів у приповерхневій області.

Відомо, що на густину електронних станів у поверхневих шарах може впливати такий ефект, як поверхнева сеґреґація і фазові перетворення та виділення. Це явище викликане мінімізацією вільної енергії поверхні стопів і є типовим для більшости складних сполук, коли концентрація елементів у приповерхневій області відрізняється від концентрації об'єму [53]. Тому змінені поверхневі шари будуть також впливати на дисперсію поверхневих і об'ємних плазмонів при змінюванні первинної енергії $E_0$ або глибини зондування.

На рисунку 11 показано РЕМ-зображення поверхні аморфного стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ (з результатами рентґеноспектральної аналізи), який був відпалений у надвисокому вакуумі за температури $T \approx 750$°C (1023 K) протягом 15 хв. РЕМ-зображення, яке було одержано у режимі зворотньорозсіяних електронів, дозволяє виділити три головні фази за $Z$-контрастом: яскрава, темна та сіра домінуюча фази. В порівнянні з вихідним станом стопу результати напівкількісної аналізи показали, що сама яскрава фаза містить в собі підвищену концентрацію атомів Cu і Nb та не містить атомів B, а її розмір варіюється від 20 нм до 200 нм. Склад найбільшої сірої фази близький до вихідного складу стопу з підвищеним вмістом Si і заниженим вмістом B, утворюючи нанокристаліти, розмір яких в середньому складає 500 нм. Темна фаза, з завищеним вмістом B, виділилася як у вигляді окремих ділянок розміром 250–500 нм, так й по межам нанокристалітів сірої фази.

У роботах [54–56] вивчався стоп $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ (за складом близький до нашого) в нанокристалічному (нанофазному) стані, що одержаний в результаті кристалізацій аморфних стрічок при різ-

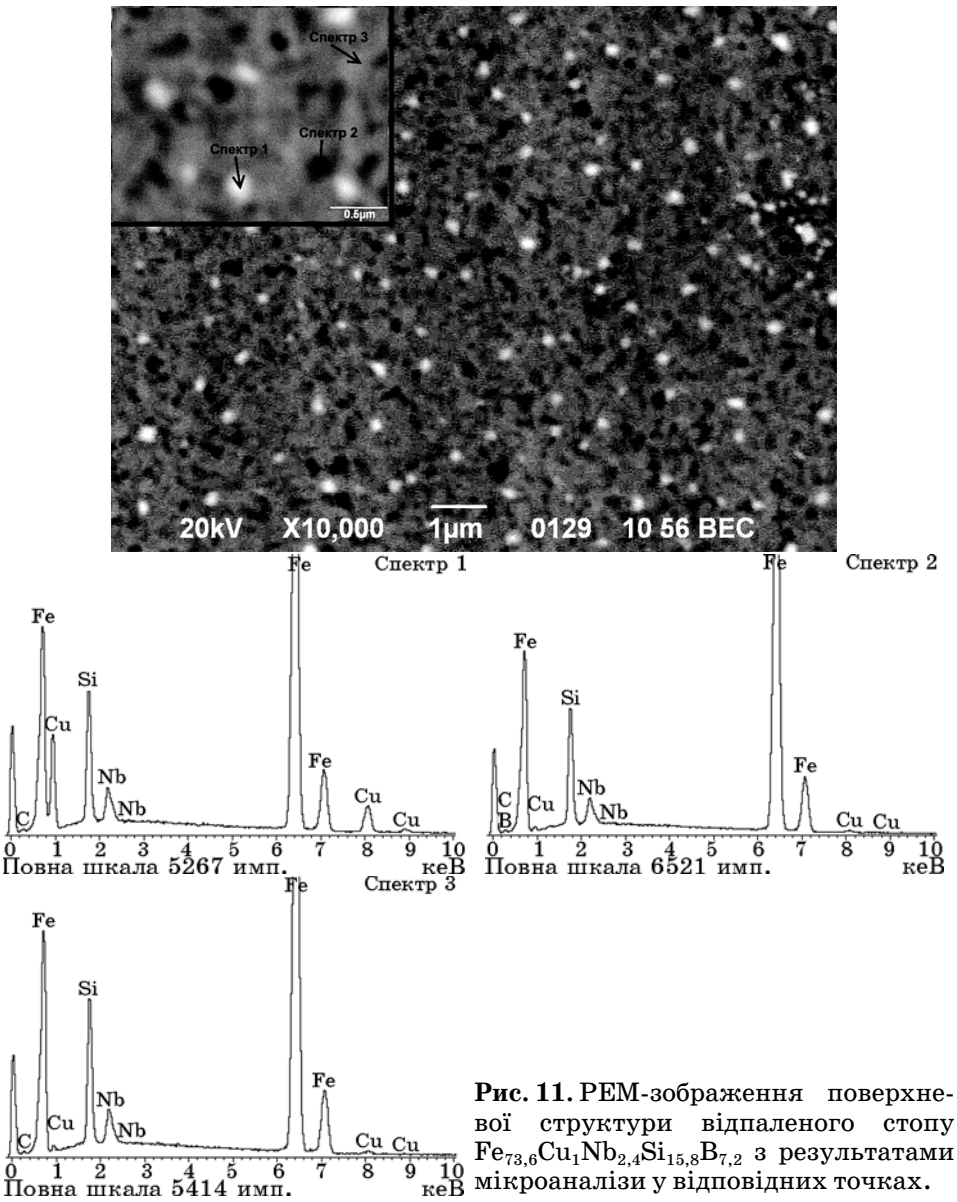


**Рис. 11.** РЕМ-зображення поверхневої структури відпаленого стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ з результатами мікроаналізи у відповідних точках.

них температурах і часу витримки.

Результати досліджень на ПЕМ показали, що відпал стопу при $T$ близьких до наших характеризується кристалізацією нанозерен, розмір яких перевищує 150 нм з утворенням різних фаз: α-твердий розчин з вмістом кремнію до 18 ат.% (сіра фаза), боридів заліза і фази типу Fe(Nb,B) (темна фаза). Для FINEMET кремній і бор використовують для одержання аморфної структури в швидко загарто-

ваній плівці. Ніобій формує більш дрібні кластери міді, утримуючи ріст кристалічної фази до більш високої температури та перешкоджає формуванню боридів заліза. Мідь сприяє формуванню кластерів, збагачених міддю на початковій стадії відпалу, та забезпечує початок кристалізації з більшого числа центрів по всьому об'єму матеріялу.

Ми не виключаємо, що в нашому випадку збагачені міддю світлі фази представляють собою ці самі центри, але остаточно сформовані (див. рис. 11).

Характеристичні втрати енергії електронів у біметалевих стопах типу Al–$M$ (де $M$ — Mg, V, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) досліджувались при різних складах в роботах [57–60]. Наприклад, вимірювання плазмонних втрат у стопах Al–Mg та Al–Cu було скорельовано зі складом плівок стопу, що був визначений хемічним мікроаналізом [57, 58]. Було показано, що спектри стопів не можуть бути пояснені допущенням простої суперпозиції або комбінації спектрів компонентів цих стопів. Через те, що бінарні системи Al–Mg та Al–Cu мають складну фазову структуру, автори [57, 58] припускають, що спектри стопів є суперпозицією спектрів, які відповідають різним фазам стопу. Це припущення було детально перевірено для всього діяпазону концентрацій стопів Al–Mg і Al–Cu, та виявлено, що енергія об'ємних плазмонів не має лінійної залежности при різних складах. І навпаки, в роботах [59, 60] для стопу Al–$M$ (де $M$ — від Ti до Ni) експериментальні дані плазмонів показують лінійну залежність від концентрації компонентів стопу.

Згідно з роботами [59, 60] експериментальна кількість валентних електронів у одиниці об'єму для аморфного стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ $n_{ст}$ при $E_0$ може бути розрахована наступним чином:

$$n_{ст}(E_0) = \sum_j N_j n_j(E_0), \qquad (4)$$

де $j$ — це метали Fe, Si, B, Nb та Cu; $N_j$ — це кількість $j$-атомів на одиницю об'єму (у нашому випадку для аморфного стопу — це об'ємна атомова концентрація компонентів стопу); $n_j(E_0)$ — це експериментальна кількість валентних електронів на одиницю об'єму для чистих $j$-елементів при фіксованій енергії $E_0$. Підставивши рівнання (4) у рівнання (2) і (3) та використовуючи експериментальні дані, ми обчислили енергії поверхневих та об'ємних плазмонів в залежності від енергії первинних електронів $E_0$. Результати обчислень для стопу показано на рис. 9, 10. Одержані результати добре відповідають експериментальним даним.

Для поверхневих плазмонів розрахована функція $E_п(E_0)$ локалізована між значеннями для аморфного та відпаленого стопів, тоді як у випадку $E_{об}(E_0)$ інша ситуація. При низьких середніх значеннях енергії первинних електронів $E_0 < 200$ еВ розрахована функція

$E_{об}(E_0)$ є абсолютно ідентичною енергіям об'ємних плазмонів для аморфного стопу, а при енергії $E_0 > 250$ еВ функція $E_{об}(E_0)$ близька до експериментальних даних $E_{об}$ для відпаленого стану стопу.

### 3.2. Інтенсивність лінії плазмонів

При змінюванні енергії первинних електронів спостерігалися зміни інтенсивности ліній (ІЛ) поверхневих та об'ємних плазмонів для всіх зразків (див. рис. 2–6). Природа появи поверхневих плазмонів в спектрах ВЕЕ пов'язана з фізичним та хемічним станом поверхневих шарів нанометрової товщини. Також відомо, що ймовірність

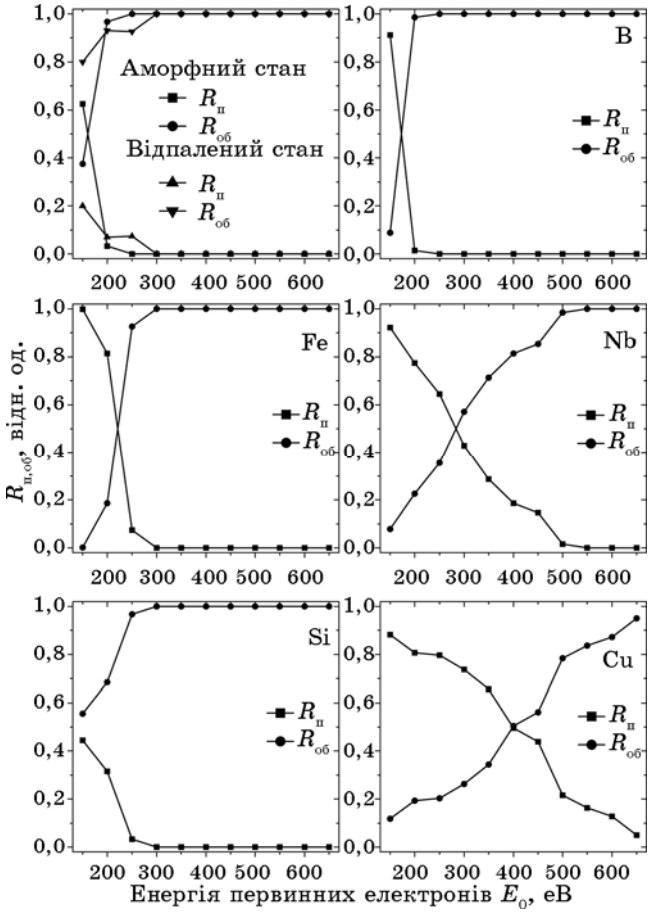


**Рис. 12.** Відношення інтенсивности ліній поверхневих та об'ємних плазмонів $R_{п,об}$ в залежності від $E_0$ для стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ та його чистих компонентів.

збудження поверхневих плазмонів первинними електронами буде безпосередньо пов'язана з їх глибиною зондування твердого тіла. Зростання енергії первинних електронів призводитиме до збільшення імовірності збудження об'ємних плазмонів та ослаблення лінії інтенсивности поверхневих плазмонів в спектрах ВЕЕ [12]. Тому для кожного хемічного елементу та їх стопів можливо визначити діяпазон енергії первинних електронів, в якому лінія поверхневих плазмонів буде виявлятися в спектрах характеристичних втрат. Спираючись на цю концепцію в роботах [44, 45] було запропоновано визначати відношення ІЛ поверхневих та об'ємних плазмонів через енергію $E_0$ за допомогою наступного рівнання:

$$R_{\text{еф}}^{\text{п,об}}(E_0) = \frac{I_{\text{пл}}^{\text{п,об}}(E_0)}{I_{\text{пл}}^{\text{п}}(E_0) + I_{\text{пл}}^{\text{об}}(E_0)}, \qquad (5)$$

де $I_{\text{пл}}^{\text{п,об}}$ — ІЛ поверхневих та об'ємних плазмонів в залежності від $E_0$. Результати обчислень для всіх зразків показано на рис. 12.

Загасання функції $R_{\text{еф}}^{\text{п,об}}(E_0)$ є різною для всіх зразків і різне значення енергії первинних електронів $E_0$, при яких інтенсивність лінії поверхневих і об'ємних плазмонів є рівною. Для бору, заліза та кремнію функція $R_{\text{еф}}^{\text{п}}$ повністю загасає при енергії $E_0 < 250$ еВ та 300 еВ відповідно, тоді як для ніобію та міді загасання залежности $R_{\text{еф}}^{\text{п}}(E_0)$ має тривалий характер. При енергії $E_0$ = 150 еВ значення $R_{\text{еф}}^{\text{п}} \geq 0{,}9$ для всіх чистих компонентів, крім Si. Для відпаленого стопу, у порівнянні з аморфним станом, спостерігалось плавне загасання $R_{\text{еф}}^{\text{п}}(E_0)$. Але при низьких енергіях $E_0$ = 150–250 еВ функція $R_{\text{еф}}^{\text{п}} < 0{,}25$ для відпаленого стопу, тоді як для аморфного стопу максимальне значення $R_{\text{еф}}^{\text{п}}$ спостерігалось при $E_0 = 150$ еВ.

В роботах [12, 47] було виявлено зміни інтенсивности лінії поверхневих плазмонів відносно об'ємних плазмонів в залежності від експериментів при відбитті чи на проходження електронів крізь зразок, товщини плівки та кута між поверхнею і розсіяними електронами. В експериментах на проходження електронів для металів поверхневий плазмон легко ідентифікувати через характер зміни лінії інтенсивности як функції товщини плівки та кута падіння первинних електронів. Було встановлено, що у випадку Ag, Al, Mg та Si інтенсивність лінії об'ємних плазмонів є пропорційною товщині плівки, тоді як лінія інтенсивности поверхневих плазмонів не залежить від товщини. Тому поверхневі плазмонні збудження стають більш домінуючими із зменшенням товщини плівки. Також виявлено, що пік поверхневого плазмону зростає швидше ніж пік об ємного плазмону, коли кут між поверхнею та розсіяними електронами зменшується. При дослідженнях на відбиття, перший критерій, наведений вище, для ідентифікації поверхневих плазмонів може бути апроксимований варіюванням енергії первинних електронів $E_0$ [12]. Очі-

кувалося, що пік поверхневого плазмону стане більш помітним відносно піку об'ємних плазмонів, в той час коли глибина проникнення електронів зменшується із зменшенням енергії $E_0$. Проте в [61] Трілвел повідомляє, що глибина проникнення, як метод ідентифікації плазмонних збуджень, не є повністю однозначним. В роботах [17, 61–63] при варіюванні первинної енергії електронів спостерігалась поява піків плазмонних збуджень для Ti, V, Cr, Fe та MgO. Для низьких енергій $E_0$ спостерігалось домінування поверхневих плазмонів відносно піку об'ємних плазмонів, але із збільшенням енергії $E_0$ (або глибини зондування) для всіх зразків лінія інтенсивности об'ємних плазмонів значно зростає по відношенню до поверхневих плазмонів. При інтерпретації цих явищ для відбитих електронів існує декілька припущень, які інколи не узгоджуються між собою. Проте, ми вважаємо, що для чистих металів зменшення лінії інтенсивности поверхневого плазмону із збільшенням енергії первинних електронів $E_0$ пов'язано із зменшенням імовірності їх збудження на відповідній глибині зондування приповерхневого шару та, навпаки, це збільшує імовірність збудження об'ємних плазмонів [12]. У випадку стопів до амплітуди загасання поверхневого плазмону можуть бути додані сеґреґації одного або декількох компонентів стопу, фазові виділення (див. рис. 11), а також результати зміни товщини приповерхневої области стопу [8, 44, 45].

### 3.3. Міжзонні та внутрішньозонні переходи, йонізаційні втрати

В результаті взаємодії первинних електронів з електронами твердого тіла відбуваються також міжзонні та внутрішньозонні переходи. Часто механізм збудження таких характеристичних втрат буде залежати від електронної та зонної структур матеріялів та локалізації електронів в діяпазоні енергій $\Delta E = 0–10$ еВ. Тільки від поверхонь Si та Cu у спектрах ВЕЕ були виявлені піки слабої інтенсивности, які визначені як міжзонні та внутрішньозонні переходи $\Delta E_1 \approx 1{,}3$ еВ та $\Delta E_1 \approx 8{,}9$ еВ відповідно. Ці результати узгоджуються з іншими експериментальними даними [8, 64], де досліджувалися спектри втрат енергії при різних енергіях первинних електронів $E_0 = 0{,}1–3$ еВ для Si(100). Попік та інші в [51] передбачали, що втрата енергії 1,3 еВ пов'язана з електронним переходом між Бріллюеновими зонами $\Gamma'_{25}(h) - X_1(\Sigma_3)$ або $\Gamma'_{25}(l) - X_1(\Delta_1)$. В представленій роботі для Si втрату $\Delta E_1$ виявлено тільки при $E_0 < 200$ еВ.

Поряд з збудженнями валентних електронів первинні електрони можуть втратити частину енергії на йонізацію кістякових електронів твердого тіла [65]. При йонізації внутрішнього рівня електрони, що мають первинну енергію $E_0$, будуть формувати особливі піки в спектрах характеристичних втрат $dN/dE$, відповідно до кінетичних енергій

$$E_{\text{і}} = E_0 - \Delta E_{\text{і}} = E_0 - \left(E_{\text{зв}} - \varepsilon_{\text{стану}}\right), \qquad (6)$$

де $\Delta E_{\text{і}}$ — йонізаційна втрата, що є характеристичною для хемічного елементу; $E_{\text{зв}}$ — енергія зв'язку внутрішнього електронного рівня; $\varepsilon_{\text{стану}}$ — енергія вакантного стану в зоні провідности. Вважається, що більшість структурних піків, що спостерігалися для чистих елементів в області високих втрат енергії, з'являються в результаті збуджень внутрішніх рівнів і тому Рентґенові атомові рівні енергії [66] є корисними при ідентифікації. В таблиці для всіх зразків представлені значення йонізаційних втрат та механізм збудження. Було встановлено, що поява йонізаційних ліній в спектрах ВЕЕ буде залежати від енергії первинного електрону. Для поверхні заліза піки внутрішніх рівнів $M_2$ і $M_{23}$ були виявлені при $E_0 > 150$ еВ, тоді як лінія $M_1$ спостерігалась тільки при $E_0 > 500$ еВ [13–19]. Від поверхонь кремнію та бору йонізаційні лінії $\Delta E_{L2,3}$ та $\Delta E_K$ були виявлені при енергіях $E_0 > 200$ еВ та 350 еВ [23–31, 36, 67]. У випадку поверхні ніобію були ідентифіковані чотири йонізаційні втрати $\Delta E_{N2}$ і $\Delta E_{N1}$, $\Delta E_{M4}$ і $\Delta E_{M5}$ [38–42]. Проте при першому погляді положення втрати енергії $\Delta E_3 = \Delta E_{N1}$ може бути визначений, як дублетна мода $2E_{\text{об}}$ об'ємного плазмону. Як показано на рис. 5, інтенсивність лінії характеристичної втрати $\Delta E_3$ ідентична до лінії інтенсивности об'ємного плазмону у всьому діяпазоні енергії первинних електронів $E_0$, але це не є типовим для багатократної моди плазмону [47]. Тому для ніобію втрату $\Delta E_3$ не потрібно зв'язувати з модою $2E_{\text{об}}$, але ми не відкидаємо, що втрата $\Delta E_3$ може бути результатом перекривання втрат $\Delta E_{N1}$ та $2E_{\text{об}}$.

При інтерпретації характеристичних втрат з поверхні стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ ми приймали до уваги як енергетичне розміщення та інтенсивність лінії в спектрах ВЕЕ у порівнянні зі спектрами ВЕЕ для чистих компонентів стопу. Завдяки цьому, ми визначили наступні йонізаційні втрати: $\Delta E^{\text{Fe}}_{M2,3}$ та $\Delta E^{\text{Fe}}_{M1}$, $\Delta E^{\text{Cu}}_{M2,3}$ та $\Delta E^{\text{Cu}}_{M1}$, $\Delta E^{\text{Si}}_{L2}$ та $\Delta E^{\text{Si}}_{L3}$, $\Delta E^{\text{B}}_{K}$ (див. табл.). Але в спектрах ВЕЕ від поверхні стопу не було виявлено жодну йонізаційну лінію Nb. Імовірно, це може бути пов'язано з поверхневими ефектами цього стопу, наприклад, з таким явищем, як поверхнева сеґреґація. При варіюванні енергії первинних електронів від 150 еВ до 650 еВ для відпаленого та аморфного стопів не спостерігався значний зсув енергії йонізаційних втрат. Проте встановлено зміну інтенсивности йонізаційної лінії компонентів стопу при зміні $E_0$. Ми вважаємо, що в першу чергу це пов'язане із зміною елементного складу в приповерхневій області стопу. Добре відомо, що відносна лінія інтенсивности йонізаційної втрати компоненту стопу є пропорційною до концентрації цього елементу в системі. Тому правильне відділення йонізаційних піків дозволить в нашій наступній роботі дослідити розподіл елементів за глибиною для поверхні стопу $Fe_{73,6}Cu_1Nb_{2,4}Si_{15,8}B_{7,2}$ методами

йонізаційної спектроскопії, як це було зроблено для поверхні стопу Co–Cr–Mo [44, 48].

Ми не ідентифікували деякі характеристичні втрати для всіх зразків, що з'являлись в спектрах характеристичних втрат. Можливо, їх поява — результат перекривання і віднімання та/або додавання міжзонних переходів, плазмонів, йонізаційних втрат та Ожеліній. (В таблиці їх було позначено як втрату енергії $\Delta E_i$.)

## 4. ВИСНОВКИ

Спектер характеристичних втрат енергії електронів для зовнішньої поверхні стрічки аморфного стопу $Fe_{73,6}Si_{15,8}B_{7,2}Cu_1Nb_{2,4}$ має складну структуру, яка подібна такій для чистого Fe, а енергії поверхневих і об'ємних плазмонів в стопі є близькими до енергій плазмонів у Fe. В аморфному стопі поверхневі та об'ємні плазмони з'являються при більших втратах енергії, чим у кристалізованому стопі (відпаленому при 750°C). Це явище пояснюється в термінах вільного об'єму, фазових перетворень та явищем поверхневої сеґреґації. Характер дисперсії поверхневих і об'ємних плазмонів при змінюванні енергії первинних електронів може свідчити про дефіцит електронів провідности в тонких поверхневих шарах в аморфному стопі та їх надлишок у кристалізованому стані. Варіювання енергії первинних електронів призводить до зміни інтенсивности йонізаційних ліній компонентів стопу без помітного зсуву енергії йонізаційних втрат для відпаленого та аморфного стопів, що головним чином пов'язано із зміною елементного складу в приповерхній області стопу.

## ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку проф. М. О. Васильєву за корисну дискусію та д-ру В. К. Носенко за надання експериментальних зразків аморфних стопів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64**: 6044 (1988).
2. G. Herzer, *Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys: Handbook of Magnetic Materials* (Ed. K. H. J. Bushow) (Amsterdam: Elsevier Science: 1997).
3. S. P. Chenakin, M. A. Vasylyev, G. G. Galstyan, and N. Kruse, *Surf. Sci.*, **600**: 3394 (2006).
4. S. P. Chenakin, G. G. Galstyan, A. B. Tolstogouzov, and N. Kruse, *Surf. Interface Anal.*, **41**: 231 (2009).
5. *Surface and Thin Film Analysis Principles, Instrumentation, Applications* (Eds.

H. Bubert and H. Jenett) (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH: 2002).
6. H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (New York: Academic Press: 1982).
7. M. A. Vasil'ev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
8. M. A. Vasylyev, V. A. Tinkov, and B. E. Nieuwenhuys, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **159**: 63 (2007).
9. D. Pines, *Elementary Excitations in Solids* (New York: Benjamin Press: 1963).
10. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1**, No. 1: 2 (1979).
11. C. J. Powell and A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**, No. 1: 19 (1999).
12. H. Raether, *Surface Plasmon on Smooth and Rough Surface and Grating* (Berlin: Springer-Verlag: 1986).
13. J. L. Robins and J. B. Swan, *Proc. Phys. Soc.*, **76**: 875 (1960).
14. E. A. Bakulin, M. M. Bredov, and V. A. Vasiliev, *Sov. Phys. Solid State*, **13**: 3114 (1972).
15. D. L. Misell and A. J. Atkins, *Phil. Mag.*, **27**: 95 (1973).
16. C. Wehekel and B. Gauthé, *Phys. Stat. Sol. B*, **64**: 515 (1974).
17. B. Egert and G. Panzner, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11**: L233 (1981).
18. P. N. Ross and K. A. Gaugler, *Surf. Sci.*, **122**: L579 (1982).
19. G. N. Raikar and S. M. Thurgate, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**: 1931 (1991).
20. F. Yubero and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, **19**: 269 (1992).
21. W. S. M. Werner, *Surf. Sci.*, **26**: 588 (2005).
22. W. S. M. Werner, *Surf. Sci.*, **601**: 2125 (2007).
23. J. E. Rowe and S. B. Christman, *Phys. Lett. A*, **43**: 377 (1973).
24. A. Koma and R. Ludeke, *Phys. Rev. Lett.*, **35**: 107 (1975).
25. J. E. Rowe, H. Ibach, and H. Froitzheim, *Surf. Sci.*, **48**: 44 (1975).
26. C. H. Chen, J. Silcox, and R. Vincent, *Phys. Rev. B*, **12**: 64 (1975).
27. J. Stiebling and H. Raether, *Phys. Rev. Lett.*, **40**: 1293 (1978).
28. K. J. Gruntz, L. Ley, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B*, **24**: 2069 (1981).
29. M. Dapor, *Surf. Sci.*, **600**: 4728 (2006).
30. G. Nicotra, C. Bongiorno, L. Caristia et al., *Microelectronic Eng.*, **84**: 486 (2007).
31. E. Paparazzo, L. Moretto, and M. Brolatti, *Vacuum*, **65**: 193 (2002).
32. W. S. M. Werner, *Surf. Sci.*, **526**: L159 (2003).
33. S. Tougaard and F. Yubero, *Surf. Interface Anal.*, **36**: 824 (2004).
34. Y. Yu, Z. Tang, Y. Jiang, K. Wu, and E. Wang, *Surf. Sci.*, **600**: 4966 (2006).
35. W. S. M. Werner, L. Kövér, S. Egri et al., *Surf. Sci.*, 585 (2005).
36. H. E. Bishop and J. C. Riviére, *Appl. Phys. Lett.*, **16**: 21 (1970).
37. J. M. Thomas, T. G. Sparrow, M. K. Uppal, and B. G. Wlliams, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **318**: 259 (1986).
38. M. J. Lynch and J. B. Swan, *Aust. J. Phys.*, **21**: 811 (1968).
39. V. V. Zashkvara, M. I. Korsunskii, V. S. Red'kin, and V. E. Masyagin, *Sov. Phys. Solid State*, **11**: 3083 (1970).
40. V. V. Zashkvara, M. I. Korsunskii, V. S. Red'kin, and K. Sh. Chokin, *Sov. Phys. Solid State*, **14**: 1891 (1973).
41. J. H. Weaver, D. W. Lynch, and C. G. Olson, *Phys. Rev. B*, **7**: 4311 (1973).
42. W. K. Schubert and E. L. Wolf, *Phys. Rev. B*, **20**: 1855 (1979).
43. I. Stará, S. Zuber, B. Gruzza, and V. Matolín, *Vacuum*, **50**: 89 (1998).
44. M. A. Vasylyev, V. A. Tinkov, and P. A. Gurin, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 4671 (2008).

45. M. A. Vasylyev and V. A. Tinkov, *Surf. Rev. Lett.*, **15**, No. 5: 635 (2008).
46. R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, **106**: 874 (1957).
47. H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons. Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 88* (Berlin: Springer-Verlag: 1980).
48. А. М. Глезер, Б. В. Молотилов, *Структура и механические свойства аморфных сплавов* (Москва: Металлургия: 1992).
49. V. I. Betekhtin, E. L. Gyulikhandanov, A. G. Kadomtsev et al., *Phys. Solid State*, **42**, No. 8: 1460 (2000).
50. V. E. Korsukov and A. S. Lukyanenko, *Z. Phys. B*, **53**: 143 (1983).
51. A. D. Boardman, B. V. Paranjape, and R. Teshima, *Surf. Sci.*, **49**: 275 (1975).
52. B. B. Dasgupta, P. Kumar, and D. E. Beck, *Surf. Sci.*, **48**: 241 (1975).
53. P. A. Dowben and A. Miller, *Surface Segregation Phenomena* (Boca Raton, FL: CRC Press: 1990).
54. Н. И. Носкова, В. В. Сериков, А. А. Глазер и др., *ФММ*, **7**: 80 (1992).
55. Н. И. Носкова, Е. Г. Пономарева, *ФММ*, **82**, № 5: 163 (1996).
56. T. Graf, M. Kopcewicz, and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**: 3897 (1996).
57. O. Klemperer and J. P. G. Shepherd, *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**: 89 (1963).
58. D. R. Spalding and A. J. F. Metherell, *Phil. Mag.*, **18**: 41 (1968).
59. E. A. Bakulin, M. M. Bredov, and V. A. Vasiliev, *Sov. Phys. Solid State*, **14**: 2430 (1972).
60. J. L. Verger-Gaugry, P. Guyot, and M. Audier, *Phys. Lett. A*, **117**: 307 (1986).
61. J. Thirlwell, *Proc. Phys. Soc.*, **91**: 552 (1967).
62. G. W. Simmons and E. J. Scheibner, *J. Appl. Phys.*, **43**: 693 (1992).
63. V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. L. Zeiger, *Phys. Rev. B*, **22**: 4764 (1980).
64. T. Yu. Popik, V. M. Feyer, O. B. Shpenik, and Yu. V. Popik, *Rad. Phys. Chem.*, **68**: 251 (2003).
65. R. L. Gerlach, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**: 599 (1971).
66. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman et al., *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy* (Uppsala: Almqvist and Wiksells: 1965).
67. R. F. Egerton, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **305**: 521 (1982).
68. V. A. Tinkov, M. A. Vasylyev, and P. A. Gurin, *Vacuum*, **83**: 1014 (2009).