

**Silver Segregation on the
(100) and (111) Surfaces of Al-3at.% Ag.
An Experimental Study.**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

ERNST WETLI
Dipl. Phys. ETH
born April 1, 1959
citizen of Maschwanden (ZH)

accepted on recommendation of
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner
PD Dr. M. Erbudak, co-examiner
Prof. Dr. D. Pescia, co-examiner

1. Summary

In this work, changes in the two-dimensional surface structure of the decomposing alloy Al-3at.% Ag that occur during aging were investigated at various temperatures between room temperature and 480° C. Electron-spectroscopic methods are used to determine the concentration of silver segregated to the surface as well as the electronic properties of the Ag-enriched surface layers. These methods include Auger-electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, ion scattering spectroscopy, and electron energy-loss spectroscopy. The atomic geometry of the topmost surface layers is monitored by low- and medium-energy backscattered electrons.

The investigated binary alloy Al-3at.% Ag decomposes at temperatures below 440° C. The decomposition is initiated in the time range of seconds. This time is too short to investigate samples immediately after quenching from the solid-solution state at higher temperatures as the accessible cooling rate is too low in the available ultra-high vacuum chambers. Therefore all measurements were carried out with samples in differently decomposed states.

The Ag surface concentration of the investigated samples Al-3at.% Ag (100) and Al-3at.% Ag (111) depends on temperature. It reaches a maximum value of 23 ± 2 % at 240° C in thermal equilibrium. Lower temperatures suppress the segregation of Ag to the surface in reasonable time because of the small diffusion coefficient. The thickness of the Ag enriched layer at the surface is about 2 to 4 atomic layers.

The alloy shows no long-range ordering of the Ag enriched surface. Randomly distributed precipitates at the surface with higher Ag concentration were observed. The precipitates nucleate at the (111) planes and display a 6-fold symmetry typical for the hexagonal stacking sequence (stable Ag_2Al phase) in contrast to the 3-fold symmetry of the fcc stacking sequence of the matrix.

The band width of the $4d$ electrons near the Fermi level depends on the coordination number of Ag. The values measured by X-ray photoemission spectroscopy lead to the conclusion that the Ag in the alloy is in a dilute state for temperatures higher than 440° C and in clusters of approximately 50 to 60% Ag content for lower temperatures. The plasmon energy is a measure for the density of quasi-free electrons. Since the Ag $5s$ electrons do not participate in collective oscillations of the Al $3s$ and $3p$ electrons, the change in plasmon energy indicates a change in the density of

oscillating electrons for temperatures higher than 440° C because of the dissolution (reversion) of the Ag clusters in the matrix.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die zweidimensionale Oberflächenstruktur der entmischenden Legierung Al-3at.% Ag zwischen Raumtemperatur und 480° C untersucht. Elektronenspektroskopische Methoden wurden benutzt, um einerseits die Konzentration des an die Oberfläche segregierten Silbers und andererseits die elektronischen Eigenschaften der mit Ag angereicherten Schicht zu bestimmen. Bei den eingesetzten Methoden handelt es sich um Auger-Elektronen-Spektroskopie, Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie, Ionen-Streu-Spektroskopie und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie. Die Struktur der Legierungsoberflächen wurde dabei mittels rückgestreuter Elektronen im niedrigen und mittleren Energiebereich untersucht.

Die untersuchte binäre Legierung Al-3at.% Ag entmischt bei Temperaturen unterhalb 440° C. Diese Entmischung findet innerhalb von Sekunden statt. Diese Zeit ist zu kurz, um die verwendeten Proben in einem nicht entmischten Zustand zu untersuchen, da die langsamen Abkühlgeschwindigkeiten der verwendeten Apparaturen das Einfrieren eines nicht entmischten Zustandes verhindern.

Die untersuchten Proben, Al-3at.% Ag (100) und Al-3at.% Ag (111), zeigen eine temperaturabhängige Silberkonzentration an der Oberfläche. Diese erreicht bei beiden Oberflächen einen maximalen Wert von 23 ± 2 % bei 240° C im thermischen Gleichgewicht. Hingegen erreicht die Silberkonzentration bei tieferen Temperaturen keinen Gleichgewichtswert innerhalb der zur Verfügung stehenden Messzeit, da der Diffusionskoeffizient zu klein ist. Die mit Silber angereicherte Schicht beschränkt sich auf 2 bis 4 Atomlagen.

Im angereicherten Zustand zeigen die Legierungsoberflächen keine langreichweitige Ordnung, weil zufällig verteilte Ausscheidungen mit höherer Silberkonzentration die periodische Ordnung des Gitters zerstören. Die Ausscheidungen entstehen dabei an der (111)-Oberfläche und zeigen eine atomare Anordnung mit 6-facher Symmetrie, welche typisch für die hexagonale Stapelfolge der stabilen Ag_2Al Phase ist. Die kubisch flächenzentrierte Stapelfolge von Aluminium besitzt dagegen eine 3-fache Symmetrie. An der (100)-Oberfläche wurde nur die Symmetrie der (100)-Flächen des kubisch flächenzentrierten Gitters beobachtet.

Die Bandbreite der $4d$ -Elektronen in der Nähe der Fermikante hängt von der Koordinationszahl des Silbers ab. Die gemessenen Werte zeigen, dass das Silber bei Temperaturen höher als 440°C in der Legierung gelöst vorliegt und dass es in silberreichen Ausscheidungen mit 50 bis 60 % Ag bei tieferen Temperaturen vorkommt. Da die $Ag-5s$ -Elektronen nicht an kollektiven Anregungen der $Al-3s$ - und $-3p$ -Elektronen teilnehmen, deutet die Änderung der Plasmonenergie in $Al-3at.\%$ Ag bei Temperaturen oberhalb 440°C ebenfalls auf die Auflösung (Rückbildung) der silberreichen Teilchen hin.

2. Introduction

Larger quantities of aluminum and its alloys are known for just over a century. This time span is relatively short compared with other metals, e.g., iron and its various alloys. Alloying a metal induces specific changes in its properties. The $Al-3at.\%$ Ag alloy investigated in the present work shows a very strong thermally-induced Ag segregation to the surface. Segregation in general can be due to different reasons and is therefore of interest for theoretical and experimental investigations. Experimentally, the system $Al-Ag$ is mostly investigated for bulk properties, e.g., by transmission electron microscopy or by small-angle X-ray scattering. Throughout this work the word "surface" is used to designate one single atomic layer of the solid, while the experimental techniques have sensitivities of a few single atomic layers (one to four).

In general, surface properties determine the behavior of a solid in a chemically reactive environment. Often these properties cannot be deduced from those of the bulk. The interface solid-vacuum is a strong perturbation for a periodic single crystal. Therefore, the structure of a near-surface region can be different from that in the bulk. It is known that Ag segregates to the surface [1] thereby changing these properties. Hence a detailed study of such properties with surface sensitive methods is of great interest.

In the following study, some of the questions are addressed related to Ag segregation that certain heat treatment may induce at (100) and (111) surfaces of $Al-3at.\%$ Ag using methods of electron spectroscopy.

Emphasis was given to the determination of Ag concentration as a function of temperature, the geometric arrangement of Ag atoms at the surface, as well as electronic properties of the species at the surface.