

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.2:544.23

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2019 г. А. И. Киселев¹, В. Г. Шевченко¹, Н. А. Попов¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

*e-mail: kis1771@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.12.2017 г.

После доработки 12.02.2018 г.

Принята к публикации 20.03.2018 г.

При анализе результатов моделирования оптической проводимости, полученной из данных оптического эксперимента, изучена электронная структура чистой и окисленной поверхности алюминия при комнатной температуре. Установлено, что окисление поверхности алюминия в твердом состоянии приводит к расщеплению полосы проводимости, когда внутри нее находятся области запрещенных состояний. Из характеристик поверхностных состояний рассчитана теплота адсорбции кислорода на поверхности алюминия.

DOI: 10.1134/S0044185619020128

1. ВВЕДЕНИЕ

Начальные стадии окисления поверхности твердого тела характеризуются процессами связывания молекул кислорода на поверхности твердого тела при их физической адсорбции. При этом любое локальное связывающее взаимодействие приводит к существенному изменению энергии и распределения электронов в поверхностных состояниях твердого тела. Мы предполагаем, что из оценки изменения энергетической поверхности состояний можно определить энергетические характеристики процесса физической адсорбции, в частности теплоту адсорбции.

Результаты численных исследований на основе данных оптического эксперимента для сплава Al – 8 ат. % Се в различном агрегатном состоянии [1] показали, что расщепление полосы проводимости, обнаруженное в сплаве в жидком состоянии, сохраняется при его аморфизации. Признаки расщепления полосы проводимости алюминий-цериевого сплава исчезают при переводе его в кристаллическое состояние. Предположение о том, что внутри полосы проводимости может находиться участок запрещенных состояний впервые высказал Н. Мотт [2], при анализе отклонения проводимости ртути от представлений модели П. Друде. Таким образом, можно говорить о расщеплении полосы проводимости, т.е. сверху остается достаточно широкая полоса проводимости, где эффективная масса электронов близка к единице и их динамика описывается моделью П. Друде, и ниже по энергии присутствует достаточно узкая полоса, где эффективная масса отра-

жает характеристики взаимодействий, приводящих к появлению запрещенных состояний, и потому отличается от единицы. Электроны, находящиеся на этой узкой полосе характеризуются некоторой степенью локализации.

В работе [3] нам удалось показать, что при анализе результатов измерения оптических параметров расплавов редкоземельных металлов в методе эллипсометрии можно уверенно определять положение поверхностных уровней. В [4] предложено уравнение, связывающее характеристики энергетической заселенности электронами поверхностных уровней на чистой и окисленной поверхности металла с величиной теплоты адсорбции кислорода.

В настоящей работе мы исходим из предположения, что электронная структура алюминия при комнатной температуре характеризуется нерасщепленной полосой проводимости. Здесь мы изучаем влияние на электронную структуру алюминия наиболее активных химических реагентов, в частности кислорода. А также рассматриваем характеристики реакции поверхностных состояний алюминия на окисление его поверхности, с последующей оценкой теплоты адсорбции.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЯ И ЕГО ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Для измерения оптических характеристик был подготовлена тонкая поликристаллическая пленка путем напыления алюминия марки А000 в ва-

Таблица 1. Спектральная зависимость оптических постоянных алюминия при 298 К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.52	2.36	17.37	1.27	1.45	8.18	1.94	1.35	6.93
0.54	2.28	16.94	1.29	1.52	7.92	1.97	1.21	6.86
0.56	2.22	16.6	1.32	1.63	7.72	2.00	1.04	6.77
0.59	2.13	16.18	1.35	2.1	7.41	2.07	0.89	6.58
0.62	2.07	15.76	1.38	2.48	7.37	2.14	0.83	6.36
0.65	1.96	15.2	1.48	2.5	7.36	2.21	0.72	6.19
0.69	1.85	14.54	1.51	2.48	7.35	2.30	0.63	6.06
0.73	1.74	14	1.55	2.42	7.35	2.38	0.57	5.78
0.78	1.65	13.22	1.59	2.36	7.34	2.48	0.52	5.53
0.83	1.54	12.44	1.63	2.22	7.33	2.58	0.45	5.21
0.89	1.46	11.82	1.68	2.08	7.31	2.70	0.38	5.01
0.95	1.42	11.21	1.72	1.98	7.3	2.82	0.32	4.7
1.03	1.38	10.37	1.77	1.78	7.28	2.95	0.28	4.53
1.13	1.4	9.5	1.82	1.62	7.2	3.10	0.24	4.33
1.24	1.42	8.31	1.88	1.51	7.11			

куме порядка 0.1 Па на поверхность прозрачной подложки из плавленного кварца. Этот процесс осуществлялся методом вакуумного термического испарения на установке ВУП-5М с использованием вольфрамового испарителя. Толщина пленки около 1 мкм. Поверхность алюминия, примыкающая к подложке, считается чистой, а поверхность, контактирующая с воздухом, окисленной.

Экспериментальные зависимости оптических постоянных от длины волны были получены эллипсометрическим методом Битти (эллипсометр ЛЭФ-3М, в спектральном диапазоне 0.4–2.5 мкм). Погрешность измерений оптических постоянных в видимом диапазоне спектра не превышала 5% (в ИК-области – 8%). В табл. 1 приведены зави-

симости оптических констант (показатель преломления n коэффициент поглощения k) для полученной пленки алюминия в интервале энергии фотонов от 0.2 до 3.1 эВ. Спектр оптической проводимости σ (рис. 1), полученный из оптических констант, существенно информативнее, чем полученный ранее в работе [5].

Экспериментальные данные для оптической проводимости алюминия с окисленной поверхности приведены в табл. 2. Из них видно (рис. 2), что спектр оптической проводимости алюминия с окисленной поверхностью, сохраняя основные черты характера спектра алюминия с чистой поверхностью, располагается ниже его.

3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

На основе процедуры сравнения экспериментальных спектров оптической проводимости с модельными спектрами [6] была сформирована экспертная система, на базе которой производилось определение характеристик электронных состояний составляющих эти спектры. При построении модельного спектра, каждый вклад от процесса поглощения фотонов учитывается в графическом представлении с помощью значений положения пика поглощения фотонов (энергии фотона $E = \Delta_j = \hbar\omega_j$), высоты пика (совпадающей с частотой плазменных колебаний ω_{pj}) и его полуширины (т.е. частоты релаксации ω_{0j}). Здесь j – номер вклада. Из правила сумм для частот плазменных колебаний оценивается статистическое среднее количество электронов z_j , принимающих участие в формировании вкладов в оптическую проводимость.

Распределение электронов при расщеплении полосы проводимости отражается в поведении частот плазменных колебаний. В этом случае частоты ω_{pj} с $j = 0$ (вклад в оптическую проводи-

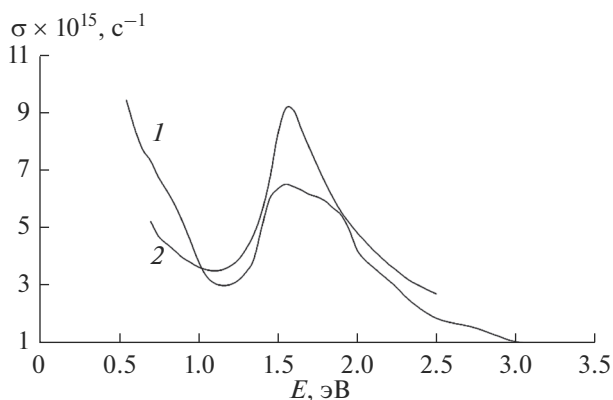


Рис. 1. Спектр оптической проводимости алюминия 298 К: 1 – наши результаты и 2 – данные [5].

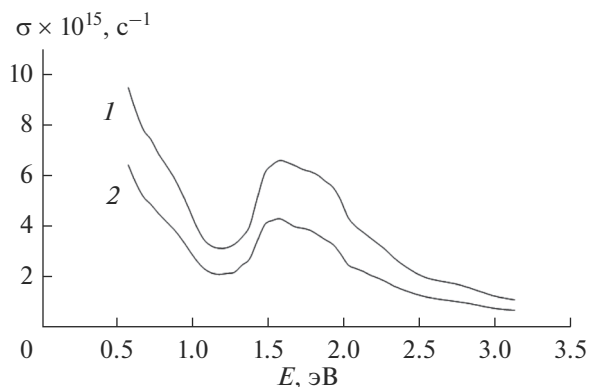


Рис. 2. Спектр оптической проводимости алюминия ($T = 298$ К): 1 – чистая поверхность и 2 – окисленная.

Таблица 2. Спектральная зависимость оптических постоянных алюминия с окисленной поверхностью при комнатной температуре ($T = 298 \text{ K}$)

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.54	3.44	14.89	1.29	1.22	6.24	1.88	1.33	5.1
0.56	3.15	14.4	1.32	1.25	6.05	1.94	1.2	5.02
0.59	2.92	13.95	1.35	1.4	5.82	1.97	1.09	4.98
0.62	2.66	13.55	1.38	1.58	5.8	2.00	1.02	4.9
0.65	2.5	13.01	1.41	1.8	5.75	2.07	0.94	4.77
0.69	2.35	12.5	1.44	1.99	5.7	2.14	0.87	4.5
0.73	2.21	11.81	1.48	2.04	5.63	2.21	0.79	4.4
0.78	2.05	11.12	1.51	2.06	5.62	2.30	0.68	4.18
0.83	1.91	10.4	1.55	2.03	5.6	2.38	0.6	4
0.89	1.72	9.62	1.59	1.98	5.45	2.48	0.52	3.8
0.95	1.47	8.9	1.63	1.89	5.43	2.58	0.47	3.62
1.03	1.21	7.86	1.68	1.78	5.41	2.70	0.42	3.52
1.13	1.05	7.14	1.72	1.7	5.32	2.82	0.38	3.27
1.24	1.08	6.52	1.77	1.59	5.25	2.95	0.31	3.12
1.27	1.13	6.36	1.82	1.48	5.18	3.10	0.26	3

мость, записанный в рамках модели П. Друде) равны нулю. Если пользоваться положениями Н. Мотта [2], то полученные результаты можно представить в следующем виде: внутри полосы проводимости присутствует участок, для которого плотность состояний равна нулю, и электронов в верхней части такой расщепленной полосы нет. Основное количество электронов, обеспечивающих наблюдаемую статическую проводимость, находится на достаточно узкой нижней ча-

сти ($c_j = 1$). При этом характер участия их в проводимости отличается от механизма, описанного в приближениях подхода почти свободных электронов.

Результат работы экспертной системы с экспериментальными данными алюминия при комнатной температуре (табл. 3) подтверждает выводы работы [1], т.е. у алюминия в поликристаллическом состоянии расщепления полосы проводимости не наблюдается, т.е. полоса с $c_j = 0$ максимально заполнена.

Результаты подобного исследования, проведенного для алюминия в поликристаллическом состоянии с окисленной поверхностью (табл. 4) показывают, что нахождение кислорода на поверхности алюминия приводит к расщеплению полосы проводимости.

Из результатов табл. 4 можно видеть, что в алюминии с окисленной поверхностью полосы с j равными 0 и 1 относятся к ветвям расщепленной полосы проводимости.

4. ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ДЛЯ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ

Здесь предполагаем, что в акте адсорбции единичной молекулы кислорода на поверхность металла она взаимодействует с потенциалом двумерной подсистемы электронов, находящихся в резонансных поверхностных состояниях. Адсорбция приводит к изменению энергетического положения поверхностных состояний электронов металла. Возможность оценки этого изменения из данных оптического эксперимента позволят провести качественный расчет энергетики процессов адсорбции газов на поверхности металла.

Таблица 3. Электронные характеристики модельной кривой оптической проводимости алюминия при комнатной температуре ($T = 298 \text{ K}$)

j	Δ_j , эВ	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j	j	Δ_j , эВ	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j
		$\times 10^{-15}, \text{c}^{-1}$					$\times 10^{-15}, \text{c}^{-1}$		
0	0	15.4937	0.4120	1.2529	7	1.4122	4.6725	0.0190	0.1139
1	0.5610	1.5244	0.0161	0.0121	8	1.4957	3.0234	0.0194	0.0477
2	0.6650	2.1283	0.0200	0.0236	9	1.5560	3.4889	0.0130	0.0635
3	0.7603	2.1262	0.0154	0.0236	10	1.6169	3.3233	0.0222	0.0576
4	0.8539	1.5075	0.0080	0.0119	11	1.7103	3.4848	0.0175	0.0634
5	1.2119	1.7661	0.0097	0.0163	12	1.8086	3.1627	0.0163	0.0522
6	1.3126	2.8413	0.0171	0.0421	13	1.9036	2.1648	0.0095	0.0245

Таблица 4. Электронные характеристики модельной кривой оптической проводимости алюминия с окисленной поверхностью при 298 К

j	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j	j	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j
		$\times 10^{-15}, \text{с}^{-1}$					$\times 10^{-15}, \text{с}^{-1}$		
0	0	0.0000	0.0010	0.0010	7	1.3111	2.4818	0.0190	0.0321
1	0.4939	7.0118	0.1004	0.2566	8	1.4127	3.8837	0.0217	0.0787
2	0.6691	2.3110	0.0496	0.0279	9	1.5100	3.5005	0.0179	0.0640
3	0.7607	1.8903	0.0196	0.0186	10	1.6090	2.8185	0.0163	0.0415
4	0.8569	2.1433	0.0513	0.0240	11	1.6976	1.7178	0.0129	0.0154
5	1.1576	1.0666	0.0145	0.0059	12	1.7579	2.5598	0.0140	0.0342
6	1.2157	1.5215	0.0210	0.0121	13	1.8575	2.0287	0.0148	0.0215

Таблица 5. Электронные характеристики поверхностных состояний и теплота адсорбции алюминия при комнатной температуре

Поверхность чистая			Окисленная			– Q	
j	$\Delta_j^c, \text{эВ}$	z_j^c	j	$\Delta_j^o, \text{эВ}$	z_j^o	эВ	кДж/моль
0	–	–	0	–	–	–	–
–	–	–	1	–	–	–	–
1	0.5610	0.0121	2	0.6691	0.0279	0.1190	
2	0.6650	0.0236	3	0.7607	0.0186	–0.0015	
3	0.7603	0.0236	4	0.8569	0.0240	–0.0026	
Σ	–	–	–	–	–	0.1149	11.081

При оценке теплоты адсорбции кислорода на поверхность алюминия суммируются три вклада от поверхностных резонансных состояний. Характеристики и количество этих поверхностных состояний определяются симметрией и количеством валентных электронов, в данном случае трех. В табл. 5 приводятся результаты оценки теплоты адсорбции. Ее значения рассчитывалась из уравнения

$$Q = \sum_{j=2}^4 (\Delta_j^o z_j^o - \Delta_j^c z_j^c),$$

где Δ_j^c, z_j^c – электронные характеристики поверхностных состояний чистой поверхности, Δ_j^o, z_j^o – окисленной.

Из результатов работы [4] можно отметить тот факт, что при окислении поверхности сплава Al–8% Се в аморфном состоянии последовательно уменьшается энергия и заполнение электронами поверхностных состояний. Теплота адсорбции при этом близка к 16.615 кДж/моль. После кристаллизации этого сплава такая последовательность изменения энергии и заполнения электро-

нами поверхностных состояний изменяется [7], что дает теплоту адсорбции (7.281 кДж/моль) в два раза меньшую, чем для этого же сплава в аморфном состоянии. Для чистого алюминия значение теплоты адсорбции (11.081 кДж/моль) находится практически посередине этих двух величин и заставляет обратить внимание на перспективность использования сплавов в аморфном состоянии в качестве более эффективных металлических горючих для энергетических конденсированных систем.

ВЫВОДЫ

1. Из результатов работы видно, что расщепление полосы проводимости алюминия не наблюдается в его поликристаллическом состоянии, также как и для алюминий–цериевого сплава [1].

2. Полученные данные показывают, что окисление алюминия приводит к расщеплению его полосы проводимости, по крайней мере, для ионов находящихся вблизи поверхности.

3. Сравнение электронных характеристик поверхностных состояний и теплоты адсорбции

кислорода на поверхность алюминия и сплава Al–8% Се в различных агрегатных состояниях показывает, что при кристаллизации сплава из аморфного состояния уменьшается влияние механизмов физической адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев А.И.* // Журн. технической физики. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 121.
2. *Mott N.F.* // Phil. Mag. 1966. V. 13. № 125. P. 989.
3. *Киселев А.И., Акашев Л.А., Кононенко В.И.* // ТВТ. 2004. Т. 42. № 5. С. 709.
4. *Киселев А.И., Шевченко В.Г., Конюкова А.В., Мозговой А.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 140.
5. *Mathewson A.G., Myers H.P.* // Phys. Scr. 1971. V. 4. № 6. P. 291.
6. *Киселев А.И., Кононенко В.И.* // ТВТ. 2003. Т. 41. № 6. С. 870.
7. *Киселев А.И., Шевченко В.Г., Конюкова А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 291.