

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.723.2:544.23

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВА С ЛАНТАНОМ

© 2022 г. А. И. Киселев¹, *, Л. А. Акашев¹, Н. А. Попов¹

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

*e-mail: kis1771@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Измерены оптические постоянные n и k поликристаллических пленок алюминия и сплава Al–4.45 ат. % La при комнатной температуре. На основе этих данных получены спектры оптической проводимости для чистой и окисленной поверхности указанных систем. При анализе результатов сравнения этих спектров с модельными, получены электронные характеристики оптических переходов, в том числе характеристики поверхностных состояний электронов. Показано, что полоса проводимости указанных систем неоднократно расщеплена. Показано, что центр тяжести вклада в спектр оптической проводимости от поверхностных состояний электронов для сплава сдвинут в сторону меньших значений энергии, по сравнению с подобным вкладом для пленки алюминия. Рассчитаны значения теплоты адсорбции кислорода на поверхности алюминия и сплава. Установлено, что положение равновесия процессов адсорбции-десорбции указанных систем при комнатной температуре сдвинуто в сторону десорбции, а теплота десорбции кислорода на поверхности сплава Al–4.45 ат. % La существенно ниже, чем теплота десорбции для пленки алюминия.

Ключевые слова: эллипсометрия, оптические постоянные, оптическая проводимость, электронные характеристики оптических переходов, поверхностные электронные состояния, теплота десорбции

DOI: 10.31857/S0044185622020085

ВВЕДЕНИЕ

При использовании алюминия в технологических процессах приходится учитывать тот факт, что на его поверхности присутствует устойчивая пленка. При этом свойства этой пленки существенным образом влияют на динамику процессов, происходящих, например, при изменении температуры. При получении заданных характеристик материалов, включающих в себя алюминий, приходится учитывать свойства и реакцию на внешние воздействия системы алюминий–пленка оксида, как единой системы.

При окислении поверхности металлов происходит сложный процесс, состоящий из этапов адсорбции, начальной стадии окисления и собственно окисления. В работе [1] было показано, что в случае окисления бария и стронция в спектре ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии первоначально возникает узкий пик адсорбированного кислорода, который при продолжении адсорбции превращается в широкий пик, характерный для валентной зоны оксида. Однако указанный спектроскопический метод практически невозможно применять для изучения поверхности твердого тела, так как незначи-

тельные сдвиги в положении энергетических уровней сорбата, происходящие под влиянием связывания, оценивать довольно затруднительно.

Начальную стадию окисления поверхности твердого тела определяют как процесс физической адсорбции, при котором происходит связывание молекул кислорода на его поверхности. При этом любое локальное связывающее взаимодействие существенно изменяет энергию и заполнение поверхностных состояний электронов твердого тела. В настоящей работе предполагается, что из оценки изменения энергетики поверхностных состояний можно определить энергетические характеристики процесса физической адсорбции, в частности, теплоту адсорбции.

В работе [2] большое внимание уделено изучению влияния легирования редкоземельными металлами алюминия на свойства межфазной границы металл–газ. В ней отмечается, что, несмотря на высокий уровень энергоемкости алюминия, до сих пор не удается полностью реализовать его потенциальные возможности в процессе горения. Это во многом определяется недостатком информации о динамике окислительных реакции реальных ЭКС при возрастании температуры и, в

частности, даже о начальных стадиях окисления чистой поверхности.

В работе [3] было показано, что полоса проводимости алюминия может быть расщеплена. Отмечалось, что количество электронов в полосе проводимости минимально. В этом случае стационарную проводимость алюминия, указанную в справочниках, обеспечивают электроны, находящиеся внутри полос, расположенных вблизи полосы проводимости. В них происходит такое же ускорение электронов, как и в полосе проводимости, однако эффективная масса таких электронов может существенно отличаться от единицы и зависит от ширины полосы.

Расщепление полосы проводимости существенным образом сказывается на распределении поверхностных состояний и, как мы предполагаем, на активности процессов окисления. В настоящей работе поставлена задача изучения изменения характеристик поверхностных состояний на адсорбционном этапе окисления поверхности пленок алюминия и сплава Al–4.45 ат. % La при комнатной температуре.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВА С ЛАНТАНОМ

Для измерения оптических характеристик алюминия и его сплава были подготовлены тонкие полукристаллические пленки путем напыления алюминия марки А000 в вакууме порядка 10^{-6} мм рт. ст. на нижнюю грань стеклянной призмы. Этот процесс осуществлялся методом вакуумного термического испарения на установке ВУП-5М с использованием вольфрамового испарителя. Толщина пленки около 1 мкм. Поверхность алюминия, примыкающую к нижней грани призмы, будем считать относительно чистой, а поверхность, контактирующую с воздухом, окисленной.

Экспериментальные зависимости оптических постоянных от длины волны были получены эллипсометрическим методом Битти в спектральном диапазоне 0.4–2.5 мкм (эллипсометр ЛЭФ-3М с монохроматором, источник света – галогенная лампа). Погрешность измерений оптических постоянных в видимом диапазоне спектра не превышала 5% (в ИК-области – 8%).

В ходе эллипсометрического эксперимента были получены значения основных эллипсометрических параметров: разности фаз Δ и относительного отношения амплитуд ψ . Из них рассчитывались оптические постоянные с помощью следующих уравнений:

$$n^2 - k^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \times \left[1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right], \quad (1)$$

$$2nk = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\psi \sin \psi}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}, \quad (2)$$

где n – показатель преломления образца, k – коэффициент поглощения, n_0 – показатель преломления внешней среды, в данном случае – воздух $n_0 = 1$.

Приближение Друде–Арчера–Саксены (4) применялось для определения оптических констант неокисленной поверхности в диапазоне спектра 0.48–3.26 эВ. В случае, когда коэффициент поглощения поверхностной пленки $k_1 = 0$ и $d \ll \lambda$, то есть, когда она прозрачна, а толщина ее значительно меньше длины волны, основное уравнение эллипсометрии основное уравнение эллипсометрии

$$\operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (3)$$

примет вид:

$$\left. \begin{aligned} \Delta - \bar{\Delta} &= -c_\Delta d \\ \psi - \bar{\psi} &= 1/2 \sin 2\bar{\psi} c_\psi d \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где R_p , R_s – коэффициенты отражения Френеля, $\bar{\Delta}$ и $\bar{\psi}$ – эллипсометрические параметры чистой поверхности, без пленки, d – толщина пленки.

$$c_\Delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_0 (n_1^2 - n_0^2) \cos \varphi_0 \sin^2 \varphi_0 \times \frac{M \left(\frac{1}{n_1^2} - \alpha \right) + \alpha_1 N}{M^2 + N^2}; \quad (5)$$

$$c_\psi = \frac{4\pi}{\lambda} n_0 (n_1^2 - n_0^2) \cos \bar{\varphi}_0 \sin^2 \varphi_0 \times \frac{N \left(\frac{1}{n_1^2} - \alpha \right) - \alpha_1 M}{M^2 + N^2}; \quad (6)$$

$$M = \cos^2 \varphi_0 - n_0^2 \alpha + n_0^4 (\alpha^2 - \alpha_1^2) \sin^2 \varphi_0; \quad (7)$$

$$N = n_0 \alpha_1 - 2n_0^4 \alpha \alpha_1 \sin^2 \varphi_0; \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{n_2^2 - k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^2}; \quad (9)$$

$$\alpha_1 = \frac{2n_2 k_2}{(n_2^2 + k_2^2)^2}. \quad (10)$$

Эти приближенные уравнения впервые были получены Друде, но он неточно определил коэффициенты c_Δ и c_ψ . Уточненные c_Δ и c_ψ , представленные в [4], получены Арчером [5, 6].

Оптические свойства пленки алюминия с чистой и окисленной поверхностью. В табл. 1 приведены зависимости оптических констант (показатель

Таблица 1. Спектральная зависимость оптических постоянных пленки алюминия с чистой поверхностью при 298 К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.48	5.56	16.85	1.24	2.11	8.05	1.82	1.89	7.04
0.50	5.41	16.46	1.27	2.17	7.91	1.88	1.75	7.02
0.52	5.19	16.20	1.29	2.22	7.73	1.94	1.46	6.84
0.54	4.87	15.75	1.32	2.23	7.49	1.97	1.42	6.64
0.56	4.65	15.36	1.35	2.28	7.35	2.00	1.24	6.51
0.59	4.46	15.12	1.38	2.34	7.31	2.07	1.16	6.37
0.62	4.27	14.80	1.41	2.57	7.29	2.14	1.01	6.26
0.65	4.02	14.26	1.44	2.81	7.28	2.21	0.92	6.02
0.69	3.74	13.71	1.48	2.88	7.26	2.30	0.80	5.98
0.73	3.47	13.15	1.51	2.79	7.25	2.38	0.76	5.75
0.78	3.21	12.65	1.55	2.63	7.24	2.48	0.72	5.51
0.83	2.93	11.98	1.59	2.61	7.22	2.58	0.66	5.33
0.89	2.62	11.41	1.63	2.53	7.20	2.70	0.53	4.98
0.95	2.52	10.75	1.68	2.30	7.18	2.82	0.48	4.68
1.03	2.40	9.98	1.72	2.20	7.14	2.95	0.45	4.50
1.13	2.20	9.16	1.77	2.08	7.08	3.10	0.38	4.28

Таблица 2. Спектральная зависимость оптических постоянных пленки алюминия с окисленной поверхностью при 298 К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.48	4.54	15.95	1.24	1.46	6.5	1.82	1.14	5.43
0.50	4.31	15.51	1.27	1.51	6.32	1.88	1.01	5.31
0.52	3.96	15.08	1.29	1.55	6.21	1.94	0.87	5.13
0.54	3.68	14.62	1.32	1.6	6.04	1.97	0.78	5.06
0.56	3.49	14.08	1.35	1.71	5.98	2.00	0.72	5.01
0.59	3.21	13.55	1.38	1.83	5.87	2.07	0.62	4.84
0.62	3.02	13.05	1.41	1.85	5.77	2.14	0.52	4.64
0.65	2.83	12.52	1.44	1.87	5.7	2.21	0.45	4.5
0.69	2.55	11.92	1.48	1.91	5.68	2.30	0.42	4.29
0.73	2.35	11.31	1.51	1.89	5.67	2.38	0.39	4.2
0.78	2.07	10.69	1.55	1.82	5.66	2.48	0.35	4.05
0.83	1.92	10.03	1.59	1.7	5.64	2.58	0.29	3.92
0.89	1.75	9.49	1.63	1.61	5.63	2.70	0.28	3.68
0.95	1.66	8.9	1.68	1.52	5.61	2.82	0.25	3.48
1.03	1.66	8.9	1.72	1.38	5.58	2.95	0.24	3.37
1.13	1.47	7.33	1.77	1.27	5.5	3.10	0.21	3.21

преломления n , коэффициент поглощения k) для пленки алюминия с чистой поверхностью. Они измерялись в интервале энергии фотонов $\hbar\omega$ от 0.48 до 3.1 эВ. Здесь ω частота фотона. В табл. 2 отражены оптические константы для пленки алюминия с окисленной поверхностью. Полученные из этих постоянных (табл. 1 и 2), согласно уравнению

$$\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi, \tag{11}$$

спектры оптической проводимости σ представлены на рис. 1.

Оптические свойства пленки сплава Al–4.45 ат. % La с чистой и окисленной поверхностью. В табл. 3 приведены зависимости оптических констант для пленки сплава Al–4.45 ат. % La с чистой поверх-

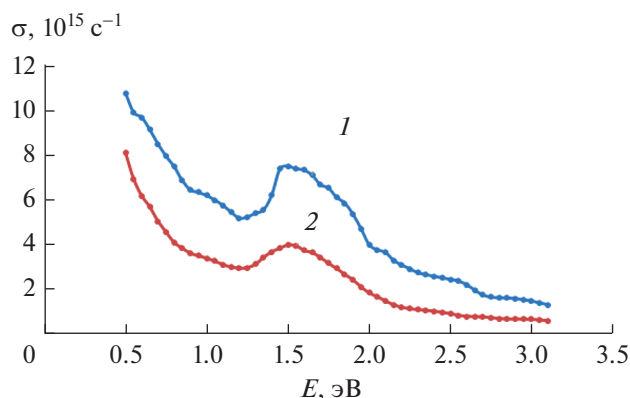


Рис. 1. Спектр оптической проводимости пленки алюминия ($T = 298$ К): (1) алюминий с чистой поверхностью, (2) окисленный алюминий.

ностью, полученные при комнатной температуре. Они измерялись в интервале энергии фотонов $\hbar\omega$ от 0.48 до 3.26 эВ. В табл. 4 отражены оптические константы для пленки сплава с окисленной поверхностью.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВА С ЛАНТАНОМ

Определение характеристик электронных состояний, составляющих спектры оптической проводимости производилось с помощью экспертной системы, сформированной на основе процедуры сравнения экспериментальных спек-

тров оптической проводимости с модельными спектрами [7]. 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 количества электронов z_j , принимающих участие в формировании вкладов в оптическую проводимость.

Вклады в оптическую проводимость от электронов, находящихся в различном энергетическом состоянии, аддитивны [8]. Выражение для спектра световой проводимости представим в виде

$$\sigma(\omega) = \sum_{j=0}^n \sigma_j(\omega), \quad (12)$$

где n – общее число полос внутризонных и межзонных переходов. Индекс $j = 0$ относится к полосе электронов проводимости, а остальные – к полосам межзонных переходов. С помощью уравнения для электронов проводимости (вклад модели Друде–Зинера)

$$\sigma_0(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{p0}^2 \omega_{00}}{\omega^2 + \omega_{00}^2} \quad (13)$$

учитывается ускорение электронов внутри полосы проводимости. Этот вклад, записанный в приближениях подхода П. Друде, может принимать участие в формировании спектра оптической

Таблица 3. Спектральная зависимости оптических постоянных сплава Al–4.45 ат. % La при $T = 298$ К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.48	4.50	18.20	1.13	1.70	8.93	1.94	1.54	6.62
0.50	4.33	17.80	1.24	1.67	8.22	2.00	1.31	6.44
0.52	3.97	17.20	1.29	1.87	7.92	2.07	1.13	6.18
0.54	3.80	16.58	1.35	2.35	7.45	2.14	1.06	6.02
0.56	3.70	16.17	1.38	2.38	7.37	2.21	0.87	5.76
0.59	3.50	15.80	1.44	2.37	7.10	2.30	0.85	5.62
0.62	3.50	15.52	1.51	2.42	7.12	2.38	0.74	5.54
0.65	3.32	15.10	1.55	2.39	7.06	2.48	0.75	5.23
0.69	3.05	14.60	1.59	2.40	7.05	2.58	0.65	4.98
0.73	2.80	14.11	1.63	2.30	6.97	2.70	0.51	4.50
0.78	2.67	13.20	1.68	2.24	7.00	2.82	0.54	4.18
0.83	2.39	12.64	1.72	2.13	6.87	2.95	0.56	3.90
0.89	2.20	11.79	1.77	2.04	6.91	3.10	0.51	3.62
0.95	2.01	11.09	1.82	1.89	6.89	3.26	0.50	3.26
1.03	1.77	9.84	1.88	1.71	6.75			

Таблица 4. Спектральные зависимости оптических постоянных сплава Al–4.45 ат. % La с окисленной поверхностью при 298 К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.48	3.02	15.2	1.24	1.08	6.58	1.82	1.09	5.23
0.50	2.95	14.9	1.26	1.11	6.45	1.88	0.99	5.1
0.52	2.75	14.5	1.29	1.21	6.34	1.94	0.88	4.97
0.54	2.6	14.1	1.32	1.36	6.19	2.00	0.74	4.82
0.56	2.52	13.6	1.35	1.52	6.01	2.07	0.65	4.62
0.59	2.33	13.1	1.38	1.53	5.94	2.14	0.6	4.47
0.62	2.23	12.71	1.41	1.53	5.8	2.21	0.5	4.29
0.65	2.18	12.3	1.44	1.51	5.71	2.30	0.48	4.15
0.69	2.01	11.8	1.48	1.57	5.66	2.38	0.41	4.06
0.73	1.8	11.38	1.51	1.51	5.67	2.48	0.42	3.85
0.78	1.74	10.7	1.55	1.48	5.59	2.58	0.36	3.66
0.83	1.54	10.14	1.59	1.43	5.54	2.70	0.29	3.35
0.89	1.42	9.47	1.63	1.4	5.46	2.82	0.33	3.13
0.95	1.29	8.85	1.68	1.34	5.44	2.95	0.32	2.9
1.03	1.15	7.9	1.72	1.27	5.32	3.10	0.31	2.74
1.13	1.1	7.18	1.77	1.19	5.3	3.26	0.3	2.49

проводимости на всем исследованном диапазоне энергии фотонов.

Вклады от межзонных переходов

$$\sigma_j(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{pj} \omega^2 \omega_j \omega_{0j}}{(\omega^2 + \omega_{0j}^2)^2} \left(\frac{\omega^2 - \omega_{0j}^2}{A_j B_j} - \frac{2B_j}{A_j} + \frac{2}{\omega_j} \right), \quad (14)$$

где ω_j – положение пика межзонного перехода на кривой $\sigma(\omega)$,

$$A_j = \sqrt{z_j^2 + 4\omega^2 \omega_{0j}^2}, \quad B_j = \sqrt{(A_j + z_j)/2}, \\ z_j = \omega_j^2 - \omega^2 + \omega_{0j}^2,$$

в графическом представлении имеют колоколообразный вид. При этом учитывается их асимметрия, обусловленная поверхностной дисперсией света [9].

При обработке результатов экспериментально измеренной световой проводимости первоначально вычитается классическая друде-зинеровская часть (13). Остающийся вклад интерпретируется с помощью нескольких аддитивных функций (12). Целью работы экспертной системы является поиск необходимого и достаточного количества этих функций.

Электронные характеристики модельной оптической проводимости пленки алюминия. Результаты использования экспертной системы для экспериментальной оптической проводимости пленки алюминия (приведенные в табл. 5) показали, что полоса проводимости расщеплена.

Распределение электронов при расщеплении полосы проводимости отражается в поведении частот плазменных колебаний. В этом случае частоты ω_{pj} с $j = 0$ (вклад в оптическую проводимость, записанный в рамках модели П. Друде) имеют очень небольшую величину, т.е. в пленке алюминия присутствует небольшое количество электронов проводимости (с эффективной массой равной единице). Для сравнения представим здесь величину частоты плазменных колебаний в алюминии при комнатной температуре полученную в теории свободных электронов. Она равна [10] $21.68 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$, т.е. ω_{p0} из табл. 5 на порядок меньше. В этом случае полосу с $j = 1$ относим к

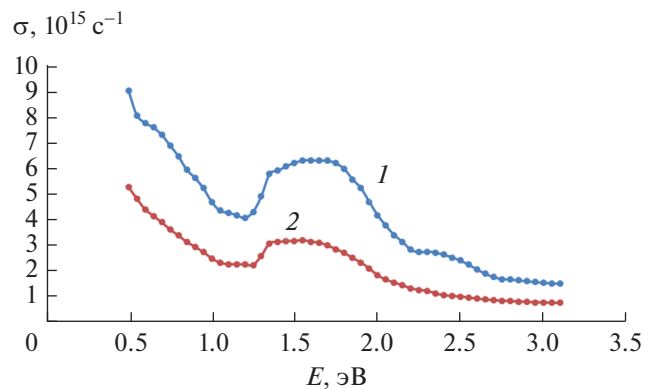


Рис. 2. Спектр оптической проводимости сплава Al–4.45 ат. % La ($T = 298 \text{ K}$): (1) сплав с чистой поверхностью, (2) с окисленной поверхностью.

Таблица 5. Электронные характеристики оптических переходов для пленки алюминия при 298 К

<i>j</i>	Пленка с чистой поверхностью				С окисленной			
	опт.							
	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_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	1.3336	0.5007	0.0093	0	1.4881	0.8609	0.0116
1	0.4207	9.0331	0.1328	0.4259	0.4278	7.3550	0.0984	0.2823
2	0.6076	3.9528	0.0962	0.0815	0.6138	2.7690	0.0897	0.0400
3	0.7514	4.2171	0.1357	0.0928	0.7236	1.7476	0.0683	0.0159
4	0.9236	2.5166	0.0697	0.0331	0.8525	1.9469	0.0612	0.0198
5	1.0096	2.6092	0.0661	0.0355	0.9620	1.9106	0.0300	0.0191
6	1.1090	2.8209	0.0837	0.0415	1.0559	1.9157	0.0443	0.0192
7	1.2665	3.3862	0.0759	0.0598	1.1343	1.1821	0.0179	0.0073
8	1.3578	2.6424	0.0495	0.0364	1.2090	1.8412	0.0169	0.0177
9	1.4190	3.7692	0.0359	0.0741	1.2745	1.4953	0.0189	0.0117
10	1.4601	2.8899	0.0204	0.0436	1.3073	1.3887	0.0159	0.0101
11	1.5015	2.1168	0.0170	0.0234	1.3553	2.0751	0.0119	0.0225
12	1.5584	3.3135	0.0213	0.0573	1.4040	2.0445	0.0262	0.0218
13	1.6267	3.1509	0.0411	0.0518	1.4562	2.4845	0.0308	0.0322
14	1.7000	2.3820	0.0357	0.0296	1.5182	2.5946	0.0293	0.0351
15	1.7557	2.3517	0.0306	0.0289	1.6047	2.1782	0.0306	0.0248
16	1.8324	2.3000	0.0297	0.0276	1.6852	1.9746	0.0324	0.0203

нижней части полосы проводимости, расщепленной находящимся внутри ее участком запрещенных состояний. Для электронов, находящихся в полосе с $j = 1$, эффективная масса уже больше единицы. Это изменение эффективной массы обусловлено межчастичными взаимодействиями, приводящими к появлению участка запрещенных состояний внутри полосы проводимости.

Электронные характеристики модельной оптической проводимости пленки сплава алюминия. Результаты использования экспертной системы для экспериментальной оптической проводимости пленки сплава алюминия (табл. 6) показали, что в сплаве полоса проводимости также расщеплена. Влияние легирования алюминия лантаном привело к тому, что уменьшилось количество электронов в полосе проводимости с $j = 0$, по сравнению с их количеством в пленке алюминия.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ ПОЛОСЫ ПРОВОДИМОСТИ

В работе [11] было показано, что при анализе результатов измерения оптических параметров расплавов редкоземельных металлов методом эл-

липсометрии можно уверенно определить положение поверхностных уровней. Характеристики и количество этих поверхностных состояний определялись симметрией и количеством валентных электронов, в данном случае, трех. В этой работе исходили из того, что наиболее близкие к энергетическим уровням электронов полос, которые относятся к полосе проводимости, энергетические состояния электронов будут поверхностными состояниями. Для однократно расщепленной полосы проводимости к поверхностным состояниям относятся характеристики электронов на полосах с j , равными 2, 3 и 4.

В [12] при анализе данных по электронным характеристикам модельной оптической проводимости аморфной системы Al–8 ат. % Се при комнатной температуре были получены значения удельного электросопротивления при различном количестве расщепления полосы проводимости. Учет вкладов при этом велся в представлении модели внутрислобной проводимости. Для сравнения использовались результаты удельному электросопротивлению, полученные для системы Al–8 ат. % Се в жидком состоянии. К поверхностным состояниям сплава Al–8 ат. % Се в аморфном состоянии в [12] были отнесены полосы с номерами j , равными 2, 3 и 4.

Таблица 6. Электронные характеристики поверхностных переходов в сплаве Al–4.45 ат. % La при 298 К

<i>j</i>	Сплав с чистой поверхностью				С окисленной			
	опт.							
	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_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	0.0001	0.0010	0	0.8493	0.6149	0.0042
1	0.4232	7.9320	0.1083	0.3680	0.4380	5.6247	0.0913	0.1850
2	0.5811	2.2122	0.0611	0.0286	0.5498	1.9692	0.0781	0.0227
3	0.6565	3.8732	0.0981	0.0877	0.6461	2.8055	0.1094	0.0460
4	0.7647	3.2882	0.1028	0.0632	0.7663	2.2252	0.1048	0.0290
5	0.9010	2.8275	0.0940	0.0468	0.9028	2.1628	0.1125	0.0274
6	1.1127	2.5504	0.0917	0.0380	1.1134	1.8084	0.0772	0.0191
7	1.2580	2.7905	0.0767	0.0455	1.2062	1.3610	0.0378	0.0108
8	1.3261	3.6954	0.0527	0.0799	1.2999	2.3280	0.0452	0.0317
9	1.3852	2.6901	0.0538	0.0423	1.3549	2.3276	0.0317	0.0317
10	1.4505	3.3331	0.0600	0.0650	1.4143	1.9167	0.0371	0.0215
11	1.5215	3.2719	0.0566	0.0626	1.4604	1.7487	0.0346	0.0179
12	1.6042	3.5380	0.0650	0.0732	1.5207	2.2541	0.0371	0.0297
13	1.6867	3.2382	0.0576	0.0613	1.6044	2.2589	0.0447	0.0298
14	1.7526	2.3932	0.0397	0.0335	1.6786	1.9257	0.0424	0.0217
15	1.8119	2.3352	0.0415	0.0319	1.7554	1.5362	0.0304	0.0138
16	1.8858	1.5833	0.0205	0.0147	1.8248	1.2928	0.0279	0.0098

Поверхностные состояния электронов пленки сплава Al–4.45 ат. % La при комнатной температуре. Вклады от поверхностных состояний в оптическую проводимость формируются как для сплава с чистой поверхностью (рис. 3), так и для сплава с окисленной поверхностью (рис. 4) полосами с *j* равными 4, 5 и 6. Можно предположить, что электронные характеристики для полос с меньшими значениями *j* следует отнести к неоднократно расщепленной полосе проводимости. Здесь была проведена оценка удельного электросопротивления при суммировании вкладов от внутриполосной проводимости. При учете однократного расщепления полосы проводимости его значение составило $20 \times 10^{-8} / 33 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Здесь числитель – результат для сплава с чистой поверхностью, знаменатель – для сплава с окисленной. При двукратном расщеплении расчетное удельное электросопротивление $12 \times 10^{-8} / 14 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Экспериментальное электросопротивление массивного образца алюминия при комнатной температуре близко к величине $2.7 \times 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ [13]. Таким образом, при увеличении степени расщепления полосы проводимости расчетные величины удельного электросопротивления сплава алюминия снижаются и приближаются к его экспериментальному значению для чистого алюминия.

Опытные данные по удельному электросопротивлению системы Al–4.45 ат. % La в литературе отсутствуют. Для подтверждения результатов определения положения вклада поверхностных состояний в оптическую проводимость сплава Al–4.45 ат. % La можно использовать результаты, полученные для расплава лантана (рис. 5). Здесь использованы электронные характеристики оптических переходов работы [7].

Лантан практически единственный сверхпроводник из подгруппы редкоземельных металлов. В работе [14] считалось, что особенности электронного строения, которые приводят к бозе-конденсации “куперовских” пар электронов при низких температурах и эффекту сверхпроводимости, существуют и отражаются в свойствах металлов и при комнатных и более высоких температурах. В ней отмечалось, что и при температурах выше перехода в сверхпроводящее состояние частота релаксации полосы электронов проводимости этих металлов существенно меньше, чем для нормальных металлов. Поэтому на рис. 5 так рельефно выделяется вклад в спектр оптической проводимости от возбуждения фотонами электронов поверхностных состояний.

Отметим тот факт, что положение полос поверхностных состояний электронов в сплаве алю-

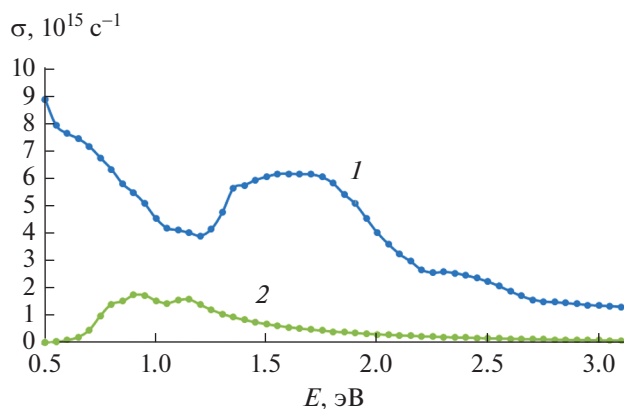


Рис. 3. Спектр оптической проводимости сплава Al–4.45 ат. % La ($T=298$ K): (1) сплав с чистой поверхностью, (2) вклад от поверхностных состояний.

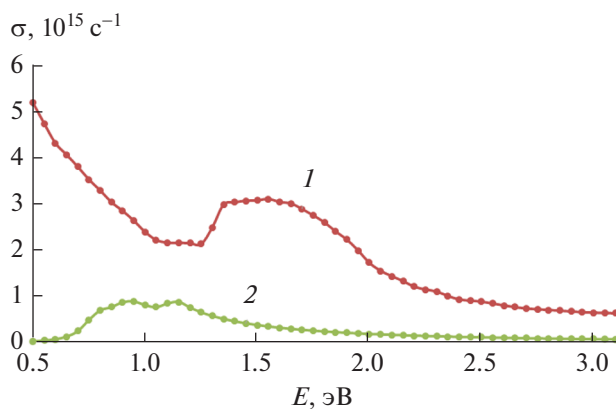


Рис. 4. Спектр оптической проводимости сплава Al–4.45 ат. % La ($T=298$ K): (1) сплав с окисленной поверхностью, (2) вклад от поверхностных состояний.

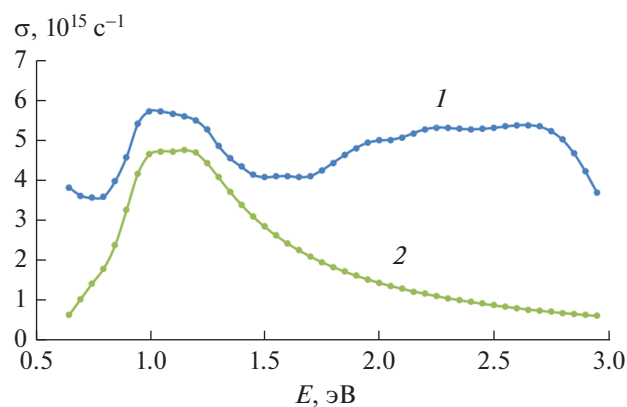


Рис. 5. Спектр оптической проводимости La ($T=1273$ K): (1) расплав лантана, (2) вклад от поверхностных состояний.

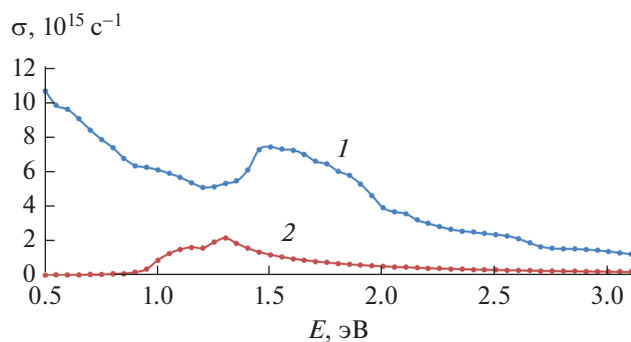


Рис. 6. Спектр оптической проводимости пленки алюминия ($T=298$ K): (1) пленка с чистой поверхностью, (2) вклад от поверхностных состояний.

миний—лантан хорошо коррелирует с положением полос поверхностных состояний расплава лантана (рис. 5).

Поверхностные состояния электронов пленки сплава алюминия при комнатной температуре. Для того чтобы адекватно описать вид оптической проводимости пленки алюминия с чистой поверхностью (рис. 6), к поверхностным состояниям следует отнести полосы с j равными 5, 6 и 7. Отметим тот факт, что степень расщепления полосы проводимости повысилась на единицу, по сравнению с ситуацией для пленки сплава алюминия. Вклад в оптическую проводимость поверхностных состояний для пленки с окисленной поверхностью (рис. 7) также описывается полосами с j равными 5, 6 и 7.

Влияние окисла на поверхности пленки алюминия привело к тому, что максимальные значения высоты вклада от поверхностных состояний практически в два раза ниже, чем подобная вы-

сота для пленки алюминия. Отсюда можно сделать вывод, что частоты плазменных колебаний, а также количество электронов в поверхностных состояниях пленки алюминия с чистой поверхностью выше, чем у пленки с окисленной поверхностью. Таким образом, количество центров активации окислительных процессов для алюминия с открытой поверхностью существенно больше, чем для окисленной поверхности.

Легирование алюминия лантаном также привело к тому, что центры тяжести вкладов в спектр оптической проводимости от поверхностных состояний сплава сдвинулись в сторону меньших значений энергии, по сравнению с такими центрами пленки алюминия. Проводя аналогию с влиянием повышения температуры, можно сказать, что акты взаимодействия электронов поверхностных состояний с молекулами кислорода начнут происходить для сплава алюминия с лантаном при более низких температурах, чем для

алюминия. Это косвенно подтверждают данные монографии [2] по температурам начала интенсивного окисления. Для порошка АСД-4 (алюминий сферический диспергированный) эта температура равна 803 К, а для порошка сплава Al₂La – 643 К.

ТЕПЛОТА АДсорбЦИИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВА Al–4.45 ат. % La

В работе [13] предполагалось, 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. В этом случае возможность экспериментального определения величины этого изменения позволяет провести качественную оценку энергетики процессов адсорбции газов на металле. В [13] предложено оценивать теплоту адсорбции Q по уравнению

$$Q = \sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} (\Delta_j^o z_j^o - \Delta_j^q z_j^q), \quad (15)$$

где Δ_j^q, z_j^q – электронные характеристики поверхностных состояний чистой поверхности, Δ_j^o, z_j^o – окисленной. Здесь j_{\min} и j_{\max} – минимальное и

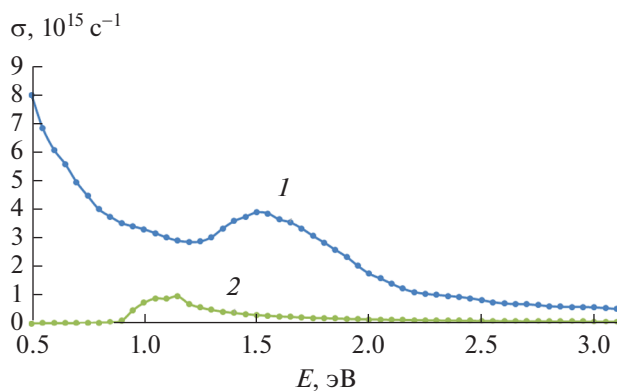


Рис. 7. Спектр оптической проводимости пленки алюминия ($T = 298$ К): (1) пленка с окисленной поверхностью, (2) вклад от поверхностных состояний.

максимальное значение j полос поверхностных состояний электронов.

В табл. 7 и 8 приводятся электронные характеристики энергетики Δ_j и заполнения z_j полос поверхностных состояний, необходимых для оценки теплоты адсорбции. Полученные величины теплоты адсорбции показывают, что равновесие процессов взаимодействия кислорода как с поверхностью пленки алюминия, так и с поверхностью пленки сплава Al–4.45 ат. % La при комнатной температуре сдвинуто в сторону десорбции. При этом теплота десорбции кислорода на поверхность пленки сплава существенно меньше,

Таблица 7. Электронные характеристики поверхностных состояний и теплота адсорбции пленки алюминия при комнатной температуре

Поверхность пленки чистая			Окисленная			Q	
j	$\Delta_j^q, \text{эВ}$	z_j^q	j	$\Delta_j^o, \text{эВ}$	z_j^o	эВ	кДж/моль
5	1.0096	0.0355	5	0.9620	0.0191	-0.0175	
6	1.1090	0.0415	6	1.0559	0.0192	-0.0257	
7	1.2665	0.0598	7	1.1343	0.0073	-0.0675	
Σ	–	–	–	–	–	-0.1107	

Таблица 8. Электронные характеристики поверхностных состояний и теплота адсорбции пленки сплава Al–4.45 ат. % La при 298 К

Поверхность чистая			Окисленная			Q	
j	$\Delta_j^q, \text{эВ}$	z_j^q	j	$\Delta_j^o, \text{эВ}$	z_j^o	эВ	кДж/моль
4	0.7647	0.0632	4	0.7663	0.0290	-0.0261	
5	0.9010	0.0468	5	0.9028	0.0274	-0.0174	
6	1.1127	0.0380	6	1.1134	0.0191	-0.0210	
Σ	–	–	–	–	–	-0.0645	

чем теплота десорбции пленки алюминия. Этот результат также подтверждает указанный выше факт уменьшения температуры начала интенсивного окисления сплава из системы алюминий–лантан, по сравнению с алюминием.

Наличие пленки окисла на поверхности систем алюминия определяется тем фактом, что даже при низких температурах происходят единичные акты связывания молекул кислорода в процессах хемосорбции. А величины энтальпии образования оксидов алюминия: AlO (65.3 кДж/моль), Al_2O (132.6 кДж/моль), AlO_2 (97.1 кДж/моль), Al_2O_3 (1676 кДж/моль) [14] и лантана: La_2O_3 (1794.3 кДж/моль) [15] существенно выше полученных здесь теплот десорбции.

ВЫВОДЫ

1. Для пленок алюминия и сплава $\text{Al}-4.45$ ат. % La наблюдается неоднократное расщепление полосы проводимости, т.е. внутри их полосы проводимости находится несколько участков запрещенных состояний. Этот процесс влияет на характеристики распределения поверхностных состояний.

2. Центр тяжести вклада в спектр оптической проводимости от поверхностных состояний электронов для пленки сплава $\text{Al}-4.45$ ат. % La сдвинут в сторону меньших значений энергии, по сравнению с положением центра тяжести подобного вклада для пленки алюминия. Отсюда следует тот факт, что температура начала интенсивного окисления сплава системы алюминий–лантан ниже, чем у алюминия.

3. Положение равновесия процессов адсорбции–десорбции для пленки алюминия и пленки сплава $\text{Al}-4.45$ ат. % La сдвинуто в сторону десорбции. При этом теплота десорбции пленки сплава существенно ниже, чем теплота десорбции пленки алюминия.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием № АААА-А19-119031890028-0 (Структурное подразделение № 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kress K.A., Lapeyre G.J.* // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 1639.
2. *Кононенко В.И., Шевченко В.Г.* Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 238 с.
3. *Киселев А.И., Шевченко В.Г., Попов Н.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 153.
4. *Ржанов А.В.* Основы эллипсометрии. Новосибирск.: Наука, 1978. 424 с.
5. *Archer R.J.* // J. Opt. Soc. Amer. 1962. V. 52. № 9. P. 970–977.
6. *Друде П.* Оптика. М. Л.: ОНТИ, 1935. 468 с.
7. *Kiselev A.I., Kononenko V.I., Akashev L.A.* // High Temperature. 2002. V. 40. № 1. P. 44–54.
8. *Коваленко Н.П., Красный Ю.П., Триггер С.А.* Статистическая теория жидких металлов. М.: Наука, 1990. 204 с.
9. *Мотулевич Г.П.* Оптические свойства непреходных металлов // Тр. ФИАН СССР. 1971. Т. 55. С. 3–150.
10. *Акашев Л.А., Кононенко В.И.* // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 412–415.
11. *Киселев А.И., Акашев Л.А., Кононенко В.И.* // ТВТ. 2004. Т. 42. № 5. С. 709–713.
12. *Kiselev A.I., Shevchenko V.G., Konyukova A.V., Mozgovoi A.G.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. V. 47. № 2. P. 167–170.
13. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
14. *Головашкин А.И., Левченко И.С., Мотулевич Г.П.* // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3061–3064.
15. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
16. *Савицкий Е.М., Терехова В.Ф.* Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 272 с.