

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.2:544.23

ИЗМЕНЕНИЕ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СОСТОЯНИЙ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЕГО ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2022 г. А. И. Киселев¹, *, В. Г. Шевченко¹, Л. А. Акашев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kis1771@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

При сопоставлении моделированной и экспериментальной оптической проводимости, изучена электронная структура пленки и порошка алюминия при комнатной температуре. Определены положение и заполнение электронами их поверхностных состояний. Установлено, что диспергирование алюминия приводит к резкому возрастанию заполнения электронами его поверхностных состояний. А так как адсорбционные процессы наиболее ярко проявляются в изменении характеристик поверхностных состояний, то такие состояния можно рассматривать как центр адсорбции. Таким образом, можно сделать вывод, что диспергирование алюминия приводит к возрастанию количества его центров адсорбции.

Ключевые слова: центры адсорбции, эллипсометрия, оптические постоянные, оптическая проводимость, электронные характеристики оптических переходов, поверхностные электронные состояния

DOI: 10.31857/S0044185622030111

ВВЕДЕНИЕ

Начальные стадии окисления поверхности твердого тела характеризуются процессами связывания молекул кислорода на поверхности твердого тела при их физической адсорбции. Адсорбционная способность поверхности зависит не только от внешних давления и температуры, но и от состояния всей адсорбционной системы в целом. Отмечается, что при диспергировании алюминия возрастает его окислительная способность. Это определяется тем фактом, что у порошка более развитая поверхность, чем у массива алюминия, т.е. у него при начальной стадии окисления присутствует больше центров адсорбции молекул кислорода.

При этом наличие поверхности сказывается и на энергетическом спектре электронов, т.е. в спектре появляются относительно локализованные поверхностные состояния. В работе [1] нам удалось показать, что, при анализе результатов измерения оптических параметров расплавов редкоземельных металлов в методе эллипсометрии, можно уверенно определять положение поверхностных уровней. В [2] предложено уравнение, связывающее характеристики энергетичности заселенности электронами поверхностных уровней на чистой и окисленной поверхности металла с величиной теплоты адсорбции кислорода. В на-

стоящей статье исследуется изменение заполнения поверхностных состояний электронов алюминия при его диспергировании. Результаты получены на базе данных оптического эксперимента.

Оптические свойства массива алюминия и его порошка. Измерение оптических характеристик алюминия проводилось на образце марки А000. Для исследования порошков был взят АСД-4 (алюминий сферический дисперсный), с преобладающим диаметром частиц 5–10 мкм. Образцы запрессовывались в таблетки диаметром 13 мм (0.7 г порошка, давление прессования 40 кг/см²). При этом исследуемая поверхность таблетки зеркально отражала поляризованное излучение света.

Экспериментальные зависимости были получены эллипсометрическим методом Битти (эллипсометр ЛЭФ-3М, в спектральном диапазоне 0.4–2.5 мкм, угол падения луча света на образец $\varphi = 82^\circ$). Из эллипсометрических параметров Δ и Ψ рассчитывались оптические постоянные прессованного порошка и массивного алюминия с помощью следующих уравнений:

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

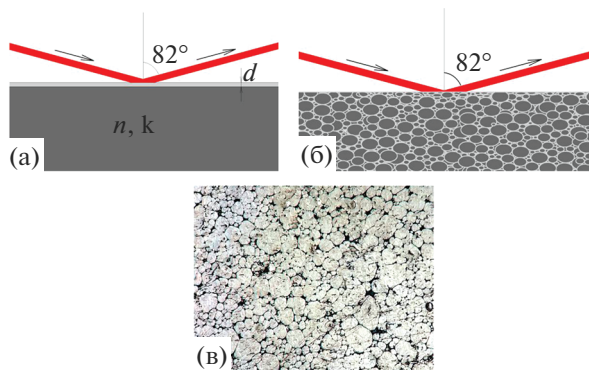


Рис. 1. Модели поверхности массивного алюминия (а) и прессованного порошка (б), (в) – микроскопическое изображение поверхности прессованного порошка (Neophot 32, 510-кратное увеличение).

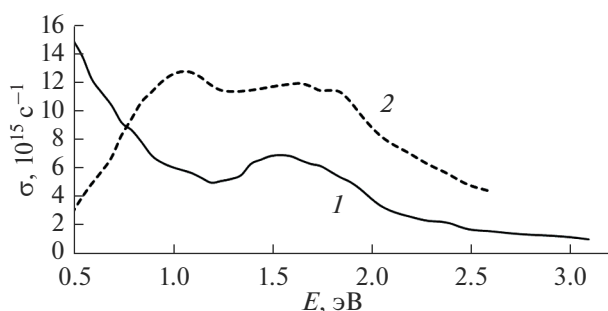


Рис. 2. Спектр оптической проводимости алюминия ($T = 298 \text{ K}$): 1 – алюминий, 2 – прессованный порошок АСД-4.

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

где n – показатель преломления образца, k – коэффициент поглощения, n_0 – показатель преломления внешней среды, в данном случае – воздух $n_0 = 1$, Δ – относительная разность фаз для p - и s -компонент отраженной и падающей на образец электромагнитных волн, $\operatorname{tg} \psi$ – относительное отношение их амплитуд.

Приближение Друде–Арчера–Саксены (4) применялось для определения оптических констант неокисленной поверхности поликристаллического алюминия и прессованного порошка 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

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

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 [3], получены Арчером [4, 5].

На рис. 1а, 1б показаны модели поверхности массивного образца и прессованного порошка.

Погрешность измерений оптических постоянных в видимом диапазоне спектра не превышала 5% (в ИК-области – 8%). В табл. 1 приведены зависимости оптических констант (показатель преломления n коэффициент поглощения k) для массивного алюминия в интервале энергии фотонов от 0.5 до 3.1 эВ, в табл. 2 – для порошка АСД-4 в интервале энергии фотонов от 0.5 до 2.58 эВ.

Полученные из этих постоянных спектры оптической проводимости $\sigma(\omega) = nkc/\lambda$ представлены на рис. 2.

Электронные характеристики модельных спектров оптической проводимости алюминия и его порошка. Определение характеристик электронных состояний, составляющих спектры оптической проводимости производилось с помощью экспертной системы, сформированной на основе процедуры сравнения экспериментальных спектров оптической проводимости с модельными

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
0.50	6.81	18.60	1.27	2.16	8.03	1.88	1.71	6.92
0.52	6.51	18.24	1.29	2.18	7.91	1.94	1.53	6.73
0.54	6.21	17.80	1.32	2.30	7.61	1.97	1.43	6.64
0.56	5.75	17.30	1.35	2.38	7.32	2.00	1.28	6.66
0.59	5.35	16.52	1.38	2.43	7.25	2.07	1.07	6.40
0.62	5.04	15.72	1.41	2.52	7.19	2.14	0.94	6.24
0.65	4.76	15.20	1.44	2.76	7.13	2.21	0.86	6.02
0.69	4.41	14.68	1.48	2.77	7.02	2.30	0.77	5.84
0.73	3.91	14.04	1.51	2.73	7.06	2.38	0.74	5.66
0.78	3.54	13.62	1.55	2.67	7.08	2.48	0.60	5.48
0.83	3.24	12.93	1.59	2.57	7.14	2.58	0.55	5.29
0.89	2.84	11.86	1.63	2.43	7.13	2.70	0.51	4.98
0.95	2.64	10.80	1.68	2.28	7.12	2.82	0.48	4.70
1.03	2.46	9.98	1.72	2.16	7.11	2.95	0.45	4.50
1.13	2.28	9.12	1.77	2.05	7.10	3.10	0.38	4.30
1.24	2.14	8.11	1.82	1.86	6.99			

Таблица 2. Спектральная зависимость оптических постоянных АСД-4 при 298 К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.50	10.14	2.48	0.95	8.39	6.28	1.88	3.74	6.57
0.52	10.20	2.68	1.03	7.64	6.72	1.94	3.36	6.45
0.54	10.34	2.86	1.13	6.75	6.90	1.97	3.13	6.47
0.56	10.30	3.12	1.24	5.77	6.73	2.00	2.96	6.40
0.59	10.34	3.35	1.27	5.62	6.73	2.07	2.64	6.25
0.62	10.25	3.50	1.55	5.10	6.25	2.14	2.37	6.24
0.65	10.30	3.66	1.59	4.95	6.32	2.21	2.17	6.13
0.69	10.27	3.87	1.63	4.82	6.36	2.30	1.93	5.96
0.73	10.09	4.47	1.68	4.69	6.33	2.38	1.76	5.81
0.78	9.84	4.92	1.72	4.47	6.32	2.48	1.55	5.50
0.83	9.67	5.38	1.77	4.21	6.40	2.58	1.41	5.32
0.89	9.23	5.73	1.82	4.05	6.52			

спектрами [6]. 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 σ от различных групп электронов аддитивны. Выражение для дисперсионной зависимости световой проводимости представим в виде

$$\sigma(\omega) = \sum_{j=0}^n \sigma_j(\omega), \tag{11}$$

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

$$\sigma_0(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{p0}^2 \omega_{00}}{\omega^2 + \omega_{00}^2} \tag{12}$$

учитывается ускорение электронов внутри полосы проводимости и, записанное в приближениях подхода П. Друде, может принимать участие в

Таблица 3. Электронные характеристики модельного спектра оптической проводимости алюминия и его порошка, $T=298$ К

Массив алюминия					Порошок АСД-4, прессованный				
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	0.0001	0.0000	0	0	0.0000	0.0010	0.0000
1	0.4360	8.4378	0.1374	0.3716	1	0.5970	9.9222	0.3512	0.5138
2	0.4473	7.2303	0.1366	0.2728	2	0.7314	2.1270	0.0316	0.0236
3	0.6624	3.2754	0.0651	0.0560	3	0.8065	4.4162	0.0838	0.1018
4	0.7714	2.2572	0.0283	0.0266	4	0.8735	4.2076	0.0900	0.0924
5	0.8542	1.8872	0.0294	0.0186	5	0.9585	5.0191	0.0872	0.1315
6	0.9628	2.1519	0.0212	0.0242	6	1.0391	4.6359	0.0934	0.1122
7	1.0608	2.5062	0.0198	0.0328	7	1.1156	4.8789	0.1066	0.1242
8	1.1580	2.0098	0.0160	0.0211	8	1.2095	3.2053	0.0859	0.0536
9	1.2619	2.9309	0.0214	0.0448	9	1.2846	3.4383	0.0682	0.0617
10	1.3566	2.7719	0.0152	0.0401	10	1.3642	3.6249	0.0472	0.0686
11	1.4127	3.8902	0.0214	0.0790	11	1.4554	3.9177	0.0626	0.0801
12	1.4965	2.7978	0.0204	0.0409	12	1.5516	6.2166	0.1328	0.2017
13	1.5598	3.8531	0.0181	0.0775	13	1.6604	5.4543	0.1216	0.1553
14	1.6592	3.2326	0.0183	0.0545	14	1.8069	5.5981	0.1138	0.1636
15	1.7567	2.8354	0.0158	0.0420	15	1.8780	3.0077	0.1014	0.0472
16	1.8535	1.8238	0.0104	0.0174	16	2.1658	2.4787	0.1119	0.0321

формировании спектра оптической проводимости на всем исследованном диапазоне энергии фотонов.

Вклады от межзонных переходов

$$\sigma_j(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{pj} \omega^2 \omega_j \omega_{0j}}{(\omega^2 + \omega_{0j}^2)^2} \left(\frac{\omega^2 - \omega_{0j}^2}{A_j B_j} - \frac{2B_j}{A_j} + \frac{2}{\omega_j} \right), \quad (13)$$

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 [7].

При обработке результатов экспериментально измеренной световой проводимости первоначально вычитается классическая друде-зинеровская часть (12). Остающийся вклад интерпретируется с помощью нескольких аддитивных функций (13).

Целью экспертной системы является необходимое и достаточное количество этих функций.

Результаты использования экспертной системы для экспериментальной оптической проводимости алюминия и прессованного порошка (табл. 3) показали, что полоса проводимости расщеплена. Полосу проводимости в алюминии представляют вклады с j равными 1 и 2, также как и для порошка АСД-4. 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) равны нулю. Характеристики электронов на полосах с j равными 3, 4 и 5 для алюминия и для порошка относятся к поверхностным состояниям. Здесь полосы, непосредственно примыкающие к полосам проводимости, формируются межзонными переходами электронов поверхностных состояний. Количество поверхностных состояний равно валентности металла.

Из табл. 3 видно, что количество электронов z_j относящихся к поверхностным состояниям для

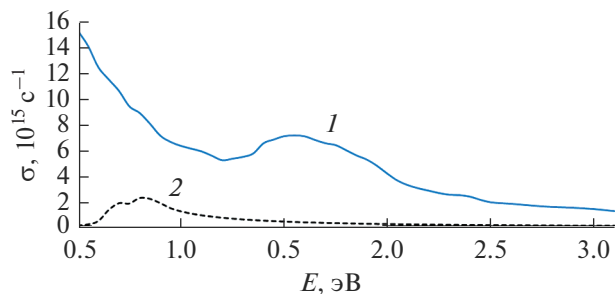


Рис. 3. Оптическая проводимость алюминия: 1 – спектр оптической проводимости алюминия, 2 – вклад от поверхностных состояний.

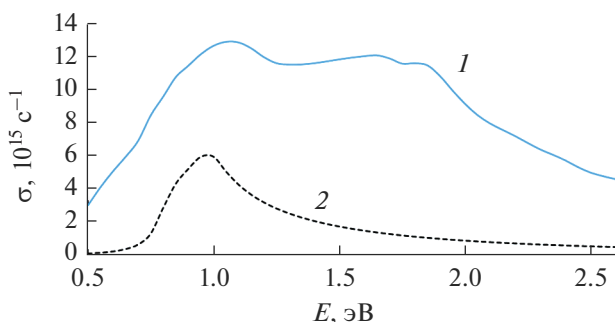


Рис. 4. Оптическая проводимость порошка алюминия АСД-4: 1 – спектр прессованного порошка АСД-4, 2 – вклад от поверхностных состояний.

порошка АСД-4 существенно больше, чем у массивного образца алюминия.

На рис. 3 и 4 внимание акцентировано на вкладе в оптическую проводимость от поверхностных

состояний электронов. Из них можно видеть, как вид этого вклада влияет на общий характер изменения спектра оптической проводимости алюминия.

Здесь отмечалось, что любое локальное связывающее взаимодействие приводит к существенному изменению энергии и распределения количества электронов в поверхностных состояниях твердого тела. Верно и обратное, количество электронов на поверхностных состояниях определяет количество связывающих взаимодействий, т.е. такие электроны можно рассматривать как инициаторы центров адсорбции. Таким образом, диспергирование алюминия приводит к возрастанию количества его центров адсорбции.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.И., Акашев Л.А. // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 5. С. 709–713.
2. Киселев А.И., Шевченко В.Г., Конюкова А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 140–143.
3. Основы эллипсометрии / Под ред. А.В. Ржанова. М.: Наука, 1979. 424 с.
4. Archer R.J. Determination of the properties of films on silicon by the method of ellipsometry // J. Opt. Soc. Amer. 1962. V. 52. № 9. P. 970–977.
5. Друде П. Оптика. М.–Л.: ОНТИ, 1935. 468 с.
6. Kiselev A.I., Kononenko V.I. // High Temperature. 2003. V. 41. № 6. P. 771–777.
7. Мотулевич Г.П. Оптические свойства непреходных металлов // Тр. ФИАН СССР. 1971. Т. 55. С. 3–150.