

09

О влиянии агрегатного состояния алюминий-цериевого сплава на расщепление полосы проводимости: результаты анализа данных оптического эксперимента

© А.И. Киселев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219 Екатеринбург, Россия
e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

(Поступило в Редакцию 8 августа 2014 г.)

На основе данных оптического эксперимента показано, что при изменении агрегатного состояния сплава Al–8 at.% Ce изменится заполнение электронами полосы проводимости: в расплаве полоса проводимости пуста, в аморфном состоянии — заполнена частично, в поликристаллическом состоянии — максимально заполнена.

Введение

При изучении проводимости расплавов систем алюминия со щелочными металлами [1] обнаружилось, что в них возможен фазовый переход металл-изолятор. Н. Мотт при анализе отклонения экспериментальных значений проводимости ртути от представлений модели П. Друде предположил [2], что внутри полосы проводимости ртути может находиться область запрещенных состояний. Таким образом, можно сделать вывод о расщеплении полосы проводимости. При этом электроны, обеспечивающие процесс проводимости, находятся в относительно узкой полосе энергетических состояний и обладают большими величинами эффективной массы, т. е. можно говорить о локализации существенного числа электронов проводимости, что, согласно теории Н. Мотта [3], предопределяет существование перехода металл-изолятор.

В работе [4], при изучении спектра оптической проводимости расплава алюминия, полученной из данных оптического эксперимента, было высказано предположение, что расщепление полосы проводимости алюминия, обеспечивающее свойства сверхпроводимости при низких температурах, сохраняется вплоть до температуры плавления. Отмечалось, что количество электронов в полосе проводимости минимально или их нет вообще. При этом стандартная проводимость, описываемая моделью П. Друде, близка к нулю. Стационарную проводимость алюминия, наблюдаемую в опыте, обеспечивают электроны, находящиеся на уровнях вблизи полосы проводимости.

В настоящей работе рассматривается влияние процесса кристаллизации на свойства расщепленной полосы проводимости сплава Al–8 at.% Ce. При этом изучаются электронные характеристики полос, формирующих спектры оптической проводимости этого сплава в расплавленном, аморфном и поликристаллическом состояниях. Состав сплава выбран из условий, оптимизирующих процесс его аморфизации.

1. Электронные характеристики составляющих оптической проводимости сплава в расплавленном состоянии

В работе [5] приведены зависимости от энергии фотонов показателя преломления и коэффициента поглощения, измеренные в методе иммерсионной эллисометрии для сплава Al–8 at.% Ce в поликристаллическом и аморфном состояниях при комнатной температуре и в жидком при температуре 1373 К. Полученные на основе этих данных спектры световой проводимости σ для жидкого и аморфного состояний сплава приведены на рис. 1.

В дальнейшем из процедуры сравнения спектров оптической проводимости (рис. 1) с модельными спектрами, описанной в [6], производится определение характеристик электронных состояний, составляющих эти спектры. При построении модельного спектра каждый вклад от процесса поглощения фотонов учитывается в графическом представлении с помощью значений

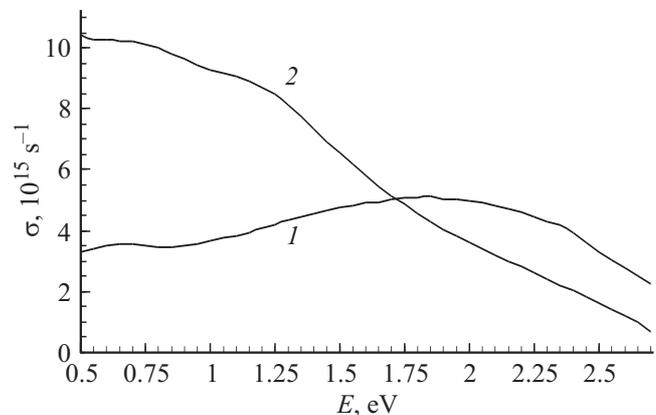


Рис. 1. Спектр оптической проводимости сплава Al–8 at.% Ce: 1 — аморфное состояние при комнатной температуре ($T = 298$ К), 2 — жидкое состояние ($T = 1373$ К).

Таблица 1. Электронные характеристики модельной кривой оптической проводимости сплава Al–8 at.% Ce в жидком состоянии при 1373 К

j	Δ_j, eV	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j	j	Δ_j, eV	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j
		$\times 10^{-15}, \text{c}^{-1}$					$\times 10^{-15}, \text{c}^{-1}$		
0	0	0.0002	0.0100	0.0000	8	1.2104	4.0850	0.0140	0.1223
1	0.4247	10.1823	0.1069	0.7600	9	1.3097	3.5996	0.0131	0.0950
2	0.6126	5.2524	0.0665	0.2022	10	1.4090	3.0816	0.0125	0.0696
3	0.7142	3.8616	0.0220	0.1093	11	1.5087	2.6808	0.0124	0.0527
4	0.8111	4.1857	0.0155	0.1284	12	1.6083	2.2033	0.0126	0.0356
5	0.9105	4.2266	0.0144	0.1309	13	1.7111	2.2472	0.0212	0.0370
6	1.0109	4.2538	0.0147	0.1326	14	1.8578	1.9158	0.0240	0.0269
7	1.1104	4.2566	0.0141	0.1328					

положения пика поглощения фотонов (энергии фотона $E = \Delta_j = \hbar_j$), 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. Отметим, что в методике [6] учитывается влияние эффективной массы электронов m^* на процессы формирования спектра оптической проводимости.

Распределение электронов при расщеплении полосы проводимости алюминий-цериевого сплава в жидком состоянии отражается в поведении частот плазменных колебаний (табл. 1). Из нее видно, что значения плазменной частоты с $j = 0$ (вклад в оптическую проводимость, записанный в рамках модели П. Друде) равны нулю, что характерно для всего рассмотренного диапазона эффективных масс электронов. Если пользоваться положениями Н. Мотта, 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 находится на достаточно узкой нижней части (с $j = 1$) и характер участия их в проводимости отличается от механизма, описанного моделью П. Друде в приближениях подхода почти свободных электронов.

Данные в табл. 1 установлены для значения эффективной массы электронов 1.2 (в единицах массы свободных электронов), которое получено из условия близости экспериментальных [7] и расчетных значений поверхностной энергии расплава Al–8 at.% Ce (рис. 2, а). При расчете поверхностной энергии суммируются три вклада от поверхностных локализованных состояний. Характеристики и количество этих поверхностных состояний определяются симметрией и количеством валентных

электронов, в данном случае трех. Вклад в поверхностную энергию записывался, как и в работе [8], в виде функции от параметров положения поверхностного состояния Δ_j , заполнения его электронами z_j и атомного объема. Атомный объем был получен из экспериментальных данных по плотности расплава [7].

На рис. 2, а приведены зависимости поверхностной энергии от эффективной массы электронов. Для зависимости 1 при расчете поверхностной энергии суммировались вклады в поверхностную энергию от состояний электронов с j от 1 до 3 ($j = 0$, номер полосы проводимости), для 2 — суммировались вклады от

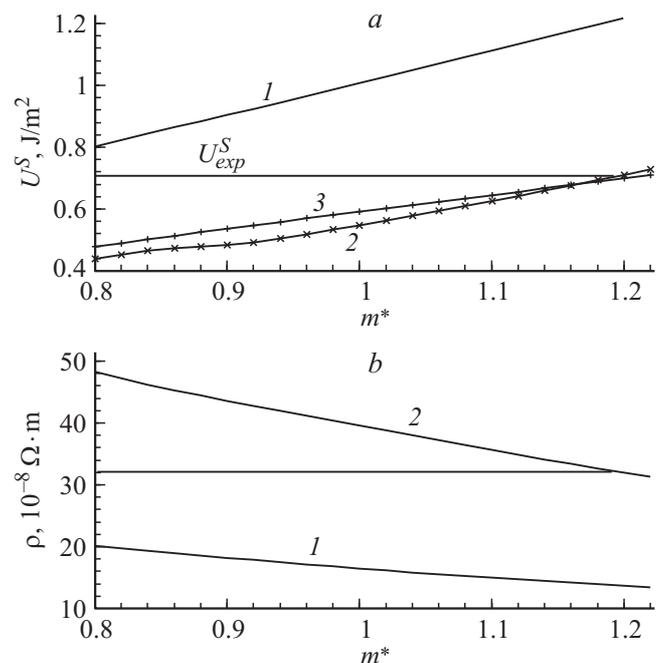
**Рис. 2.** а — поверхностная энергия расплава Al–8 at.% Ce; б — расчетное удельное электросопротивление расплава Al–8 at.% Ce.

Таблица 2. Электронные характеристики модельной оптической проводимости сплава Al–8 at.% Се в аморфном и поликристаллическом состояниях при комнатной температуре и с эффективной массой электронов 1.2

j	Сплав в аморфном состоянии				В поликристаллическом			
	Δ_j, eV	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j	Δ_j, eV	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j
		$\times 10^{-15}, \text{c}^{-1}$				$\times 10^{-15}, \text{c}^{-1}$		
0	0	0.0000	0.0100	0.0010	0	11.8132	0.4851	1.0230
1	0.4237	6.1148	0.1449	0.2741	0.7954	7.3064	0.2526	0.3913
2	0.6571	4.2741	0.1465	0.1339	1.0010	2.3146	0.0896	0.0393
3	0.8665	3.4415	0.1247	0.0868	1.1379	3.2195	0.1694	0.0760
4	1.0256	4.0399	0.1143	0.1196	1.3681	7.6674	0.2577	0.4309
5	1.1976	4.1607	0.1002	0.1269	1.5154	1.2422	0.0164	0.0113
6	1.3290	3.8323	0.0859	0.1077	1.7289	6.6443	0.2200	0.3236
7	1.4522	3.8135	0.0773	0.1066	1.9353	3.2877	0.1017	0.0792
8	1.5762	4.1898	0.0814	0.1287	2.0653	1.7062	0.0217	0.0213
9	1.7169	4.4408	0.0849	0.1446	2.1631	1.8296	0.0210	0.0245
10	1.8611	4.5129	0.0882	0.1493	2.2620	2.1137	0.0212	0.0327
11	2.0178	4.4055	0.0808	0.1423	2.3587	1.6407	0.0145	0.0197
12	2.1627	2.8725	0.0372	0.0605	2.4539	2.2471	0.0510	0.0370
13	2.2605	2.2673	0.0146	0.0377	2.5553	1.0093	0.0516	0.0075
14	2.3564	2.0329	0.0101	0.0303	2.6715	1.6005	0.0439	0.0188

состояний с j от 2 до 4, для 3 — с j от 3 до 5. Видно, что лучшая сходимость данных эксперимента U_{exp}^S [7] и расчетных значений поверхностной энергии получена для кривых 2 и 3 при эффективной массе электронов вблизи значения 1.2. Отсюда можно сделать вывод, что уровни с j , равным 1 и 2, скорее всего, не относятся к поверхностным состояниям. Возможно, это ветви расщепленной полосы проводимости.

Для дополнительной определенности в процедуре оценки распределения поверхностных состояний здесь также представлены результаты расчета внутрислопной статической проводимости ρ (рис. 2, *b*) по методике работы [9]. Расчет производится на основе полученных в настоящей работе данных об электронных характеристиках вкладов в оптическую проводимость.

Приведенные на рис. 2, *b* зависимости от эффективной массы электронов расчетных величин удельного электросопротивления ρ обозначаются следующим образом: кривая 1 — учитывается проводимость только полосы с $j = 1$, кривая 2 — суммируются вклады в проводимость от полос с j , равными 1 и 2. Экспериментальные данные по электросопротивлению расплава системы Al–8 at.% Се нами не найдены. Мы можем отталкиваться от экспериментального значения ρ расплава чистого алюминия, которое при рассматриваемой температуре близко к $32 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ [10]. Из рис. 2, *b* видно, что прямая

(с этим значением ρ) пересекает кривую 2 также вблизи величины эффективной массы электронов, равной 1.2.

Из результатов расчета величин поверхностной энергии и удельного электросопротивления можно сделать вывод, что в расплаве Al–8 at.% Се полосы с j , равными 1 и 2, относятся к ветвям расщепленной полосы проводимости.

Электронные характеристики составляющих оптической проводимости сплава в аморфном и поликристаллическом состояниях

В работе [11] показано, что расщепление полосы проводимости наблюдается и для сплава Al–8 at.% Се в аморфном состоянии при комнатной температуре (табл. 2). Однако к ветви расщепленной полосы проводимости в этом случае относятся только электроны, совершающие инициированный фотонами переход с полосы при $j = 1$. К поверхностным состояниям для системы Al–8 at.% Се в аморфном состоянии в [11] были отнесены полосы с номерами j , равными 2, 3 и 4. Из предварительного анализа, проведенного в этой работе, было сделано предположение, что эффективная масса электронов для аморфного состояния также близка к значению 1.2.

Подобное исследование, проведенное для системы Al–8 at.% Ce в поликристаллическом состоянии, показало, что при кристаллизации расщепление полосы проводимости снимается (табл. 2), т.е. значительное количество электронов присутствует в полосе проводимости с $j = 0$.

Заключение

1. Расщепление полосы проводимости, характерное для алюминий-цериевого сплава в жидком и аморфном состояниях, исчезает при его кристаллизации.

2. Затруднения при описании электропроводности сплава алюминия в рамках модели Друде, происходящие из-за расщепления полосы проводимости, можно преодолеть при использовании представления о многополосной проводимости.

3. Показано, что результаты оценки характеристик поверхностных резонансных состояний из данных оптического эксперимента могут служить важным инструментом при изучении электронной структуры металлов.

4. Использование представления о возможности сохранения при высоких температурах особенностей электронной структуры важно не только для алюминия. В частности, имеются трудности при количественном описании физико-химических свойств в рамках теоретических представлений, основанных на концепции почти свободных электронов таких металлов, как ртуть, галлий, лантан, олово, свинец и висмут.

Список литературы

- [1] Киселев А.И. // Расплавы. 2011. № 3. С. 77–85.
- [2] Mott N.F. // Phil. Mag. 1966. Vol. 13. N 125. P. 989–1014.
- [3] Мотт Н.Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [4] Киселев А.И., Кононенко В.И., Акашев Л.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 75–80.
- [5] Акашев Л.А., Сидоров В.Е. // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 349–353.
- [6] Киселев А.И., Кононенко В.И. // ТВТ. 2003. Т. 41. № 6. С. 870–876.
- [7] Семенов Е.В. Поверхностное натяжение и плотность расплавов алюминия с редкоземельными металлами. Канд. дис. Свердловск: Ин-т химии УрО АН СССР, 1984. 152 с.
- [8] Киселев А.И., Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 5. С. 709–713.
- [9] Киселев А.И., Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 20–23.
- [10] Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник. М.: Metallurgia, 1989. 384 с.
- [11] Киселев А.И., Шевченко В.Г., Колюкова А.В., Мозговой А.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. № 2. С. 140–143.