

ИСКЛЮЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СЛОЯ ОКИСЛА
НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗАВ. С. Стацук, Н. Я. Горбань и Т. Л. Петренко

По измеренным в широкой области спектра (0.25—17 мкм) оптическим постоянным n и k окисленного железа и литературным данным об оптических свойствах неокисленного железа в видимой области спектра определены оптические постоянные неокисленного железа в области 0.25—17 мкм и толщина слоя окисла. Показано, что присутствующий на поверхности образца слой окисла толщиной 55 Å искажает данные о межзонном поглощении и приводит к существенным изменениям электронных характеристик, определяемых в результате обработки экспериментальных данных в инфракрасной области спектра (6—17 мкм).

Исследование оптических свойств металлов и сплавов в широкой области спектра дает информацию об их электронной структуре [1]. Однако на результаты конкретных измерений существенное влияние оказывает поверхностный слой, структура и свойства которого отличны от структуры и свойств глубинных слоев металла. В частности, в результате взаимодействия металла с окружающими газами образуется слой (оксиды, нитриды, сульфиды и т. д.) [2], который в дальнейшем будем называть окисным. При определенных условиях влияние этого слоя можно учесть и получить оптические постоянные неокисленного металла [3]. Если толщина слоя намного меньше длины световой волны λ , то для решения указанной выше задачи используют соотношения Друде [4], связывающие разности фаз Δ и Δ' между p - и s -компонентами отраженной световой волны для окисленного и неокисленного металла, а также азимуты восстановленной линейной поляризации ρ и ρ' . Известны соотношения [5, 6], в которых накладываются менее жесткие ограничения на толщину слоя окисла и даже учитываются интерференционные явления [7].

Указанные соотношения можно использовать как для изучения кинетики образования слоя окисла [8], так и для получения оптических характеристик неокисленного металла [3] в широкой области спектра. Однако для решения такой задачи, кроме измеренных в широкой области оптических постоянных окисленного металла, необходимо знать хотя бы для двух длин волн оптические постоянные неокисленного металла.

В настоящее время таким способом получены оптические постоянные целого ряда непереходных поливалентных и благородных металлов и изучено влияние слоя окисла на их оптические свойства [8]. Отметим, что в настоящее время практически отсутствуют сведения о влиянии слоя окисла на оптические свойства важных в практическом отношении переходных металлов и, в частности, ферромагнитного железа, которое является одним из компонентов целого ряда катализатора высокого качества. Наряду с этим оптические характеристики железа, известные в литературе [9—11], сильно различаются, так как этот металл при нормальных условиях покрыт толстым слоем окисла [9].

В настоящей работе предпринята попытка исследовать влияние слоя окисла на оптические свойства ферромагнитного железа и опре-

делить в широкой области спектра оптические характеристики неокисленного металла. Исходными для таких исследований явились измеренные при комнатной температуре в области 0.25—17 мкм оптические постоянные n (показатель преломления) и κ (показатель поглощения) поликристаллического образца железа чистоты 99.99%. Методика приготовления зеркальной поверхности образца и метод измерений описаны в [11]. Результаты измерений n и κ в области 0.25—17 мкм качественно согласуются с литературными данными [9], полученными для окисленных образцов железа. Однако в видимой области спектра эти результаты сильно занижены по сравнению с данными Уолкена и Кругера [10], полученными

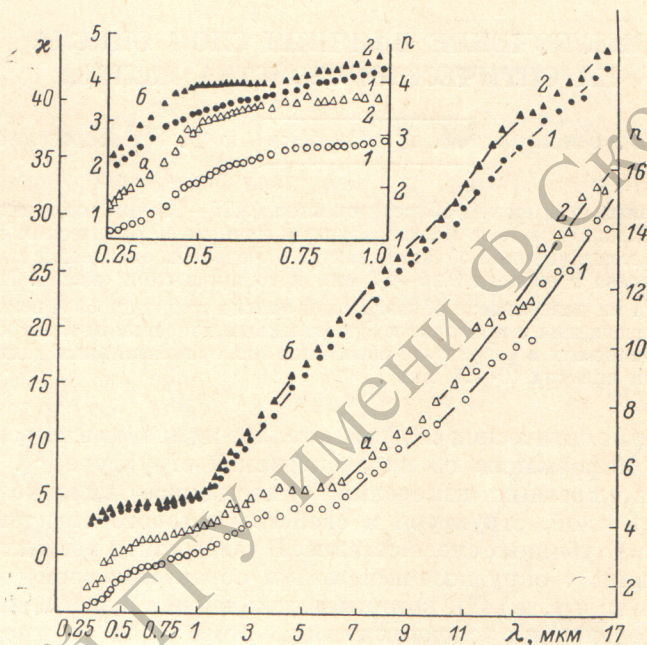


Рис. 1. Дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ (а) и показателя поглощения $\kappa(\lambda)$ (б) для окисленного ($l=55 \text{ \AA}$) (1) и неокисленного (2) железа.

для неокисленных образцов. Исследования временных изменений оптических постоянных и их зависимостей от угла падения света на образец показали, что поверхность железа покрыта слоем окисла, который может занижать значения оптических постоянных.

Воспользовавшись данными о дисперсии показателя преломления n и показателе поглощения κ в видимой области спектра и данными для неокисленного железа [10], по формулам Друде [4] рассчитана толщина слоя окисла, которая оказалась равной 55 \AA , а также значения показателя преломления n_0 этого слоя в видимой области спектра. В результате расчета по более общим формулам Хэлла [5] и Арчера [6] получена практически та же толщина $l=50 \text{ \AA}$. Характерно, что показатель преломления слоя окисла, полученный в результате расчета для видимой области спектра, практически не отличается от показателя преломления массивного окисла железа [12]. Это дает возможность использовать при расчете n и κ неокисленного железа формулы Друде [4] и привлечь данные о дисперсии показателя преломления массивного окисла железа. Отметим, что на результаты работы [9], где измерялись оптические постоянные окисленного железа в области 0.4—17 мкм, еще сильнее повлияла пленка окисла и ее толщина равнялась примерно 75 \AA .

Воспользовавшись данными о толщине слоя окисла l , показателях преломления слоя окисла [12, 13] и дисперсии оптических постоянных

окисленного металла методом последовательных приближений [14] авторы рассчитали оптические постоянные неокисленного металла. В ближней инфракрасной области спектра значения показателя преломления окисла железа получены путем экстраполяции, так как в литературе отсутствуют данные для этой области спектра. Характерно, что результаты для n и κ , вычисленные с учетом и без учета дисперсии (при $n_0=2.5$), совпали между собой с точностью 2—5%, т. е. при таких расчетах дисперсию показателя преломления окисла можно не учитывать [14]. Рассчитанные значения n и κ совместно с исходными данными для окисленного железа приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что во всей области спектра пленка окисла занижает значения показателя преломления n и пока-

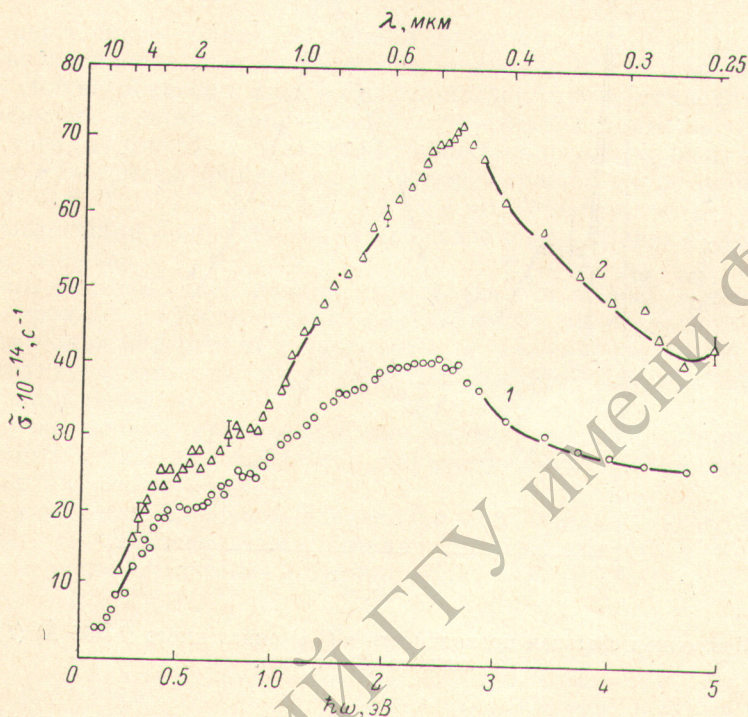


Рис. 2. Дисперсия световой проводимости $\tau(\hbar\omega)$ окисленного ($l=55 \text{ \AA}$) (1) и неокисленного (2) железа.

зателя поглощения κ в среднем на 15—20%, хотя в целом характер дисперсии n и κ сохраняется. Отметим, что в видимой области спектра значения n и κ неокисленного железа с точностью 1—3% совпадают с данными Уолкена и Кругера [10].

На рис. 2 приведены графики зависимости световой проводимости $\sigma=1/2\pi l\kappa\omega$ (ω — циклическая частота световой волны) от энергии $\hbar\omega$ для окисленного и неокисленного железа. Из кривых $\sigma(\hbar\omega)$ окисленного и неокисленного железа следует, что в области 1—4 эВ проявляется мощная полоса поглощения с максимумом для неокисленного железа при 2.6 эВ, а для окисленного — при 2.45 эВ. В то же время интенсивность этого максимума для неокисленного образца почти в 2 раза выше, чем для окисленного металла. В инфракрасной области спектра при $\hbar\omega < 0.2$ эВ обнаружена дисперсия σ , характерная для внутриволнового механизма поглощения, что подтверждают «диаграммы Арганда» (зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon=n^2-\kappa^2$ от световой проводимости σ), которые для окисленного и неокисленного металла в области 6—17 мкм (0.07—0.2 эВ) описываются прямыми линиями. Из наклона этих прямых легко определить частоту соударений γ_s медленно релаксирующих $4s$ -электронов проводимости [15]. По схеме 1 [15] обработки эксперименталь-

ных данных в инфракрасной области спектра были рассчитаны значения плазменной частоты Ω_s 4s-электронов проводимости, а также вычислены предельные значения световой проводимости σ_s и σ_d для 4s- и 3d-электронов проводимости¹ и вклад межзонных переходов p в диэлектрическую проницаемость ϵ , которые совместно со значениями статической проводимости, измеренной на том же образце, представлены в таблице. В той же

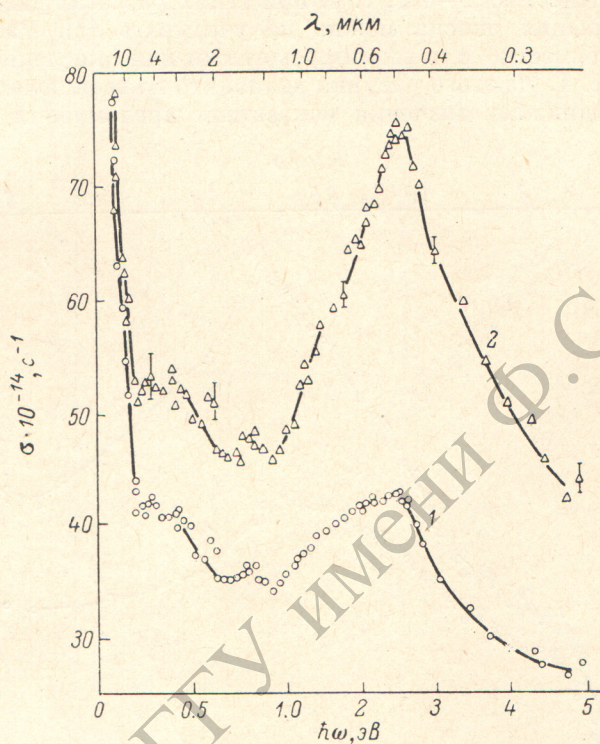


Рис. 3. Межзонная световая проводимость σ ($\hbar\omega$) окисленного ($l=55 \text{ \AA}$) (1) и неокисленного (2) железа.

таблице как для окисленного, так и неокисленного металла приведены характеристики 4s- и 3d-электронов проводимости, вычисленные по схеме 2 [15].

Из таблицы следует, что пленка окисла толщиной 50—55 \AA существенно влияет на результаты определения характеристик электронов проводимости. Например, плазменная частота Ω_s для окисленного металла за-

Характеристики электронов проводимости ферромагнитного железа

Схема расчета, согласно [15]	Толщина слоя окисла l , \AA	$\gamma_s \cdot 10^{-14}$, c^{-1}	$\Omega_s \cdot 10^{-15}$, c^{-1}	$\gamma_d \cdot 10^{-14}$, c^{-1}	$\Omega_d \cdot 10^{-15}$, c^{-1}	$\sigma_s \cdot 10^{-14}$, c^{-1}	$\sigma_d \cdot 10^{-14}$, c^{-1}	p
1	55	0.60	5.21	—	—	363	31	60
	0	0.71	5.91	—	—	387	27	37
2	55	0.65	5.29	10.0	5.67	343	25	—
	0	0.72	5.93	13.4	6.96	385	29	—

¹ Необходимость введения при обработке экспериментальных данных в инфракрасной области спектра наряду с медленно релаксирующими 4s- быстро релаксирующими 3d-электронами частично может быть связана не только со сложностью поверхности Ферми в переходных металлах, а, возможно, и с наличием в инфракрасной области полос в их спектрах поглощения.

нижена на 8—10%, а частота соударений γ_s — на 12—17%. Отметим, что значения γ_s и Ω_s , вычисленные с учетом дисперсии проводимости $\sigma_d(\omega)$ для Z_d -электронов проводимости (схема 2 [15]), почти совпадают со значениями, вычисленными с учетом вклада межзонных переходов p в диэлектрическую проницаемость (схема 1 [15]) как для окисленного, так и неокисленного металла.

Определив характеристики электронов проводимости, легко выделить вклад в световую проводимость σ от межзонных переходов $\tilde{\sigma}$

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma(\omega) - \frac{1}{4\pi} \frac{\Omega_s^2 \gamma_s}{\omega^2 + \gamma_s^2} - \frac{1}{4\pi} \frac{\Omega_d^2 \gamma_d}{\omega^2 + \gamma_d^2}.$$

Дисперсионные кривые межзонной проводимости $\tilde{\sigma}(\hbar\omega)$ для окисленного и неокисленного железа приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что слой окисла сильно искажает форму полосы поглощения и приводит к сдвигу ее максимума в длинноволновую область спектра примерно на 0.2 эВ. Кроме того, из рис. 3 следует, что основная полоса поглощения является сложной и состоит по крайней мере из четырех простых полос с максимумами при 0.4—0.6, 1.3—1.7, 2.5—2.7, 3.4—4.1 эВ. Отметим, что структура полосы поглощения более отчетливо наблюдается на кривой $\tilde{\sigma}(\hbar\omega)$ неокисленного металла.

Таким образом, слой окисла на поверхности железа заметно влияет на электронные характеристики, определяемые на основании результатов оптических измерений, и приводит к искажению данных об электронной структуре металла, изучаемой посредством анализа межзонного поглощения металла.

Полученные результаты можно использовать при исследовании влияния переходных слоев на оптические характеристики сплавов переходных металлов на основе железа.

В заключение выражаем искреннюю признательность И. Н. Шкляревскому, обратившему наше внимание на возможность учета влияния слоя окисла на оптические постоянные железа.

Литература

- [1] P. O. Nilsson. *Solid State Phys.*, 29, 139, 1974.
- [2] О. Кубашевский, В. Голкинс. *Окисление металлов и сплавов*. ИЛ, М., 1965.
- [3] И. Н. Шкляревский, Р. Г. Яровая. *Опт. и спектр.*, 14, 252, 1963.
- [4] P. Drude. *Wied. Ann.*, 36, 865, 1889.
- [5] A. C. Hall. *J. Appl. Phys.*, 6, 37, 1965.
- [6] R. J. Archer. *J. Electrochem. Soc.*, 104, 619, 1957.
- [7] И. Н. Шкляревский, В. П. Костюк, В. Р. Карась. *Опт. и спектр.*, 23, 145, 1967.
- [8] Л. А. Агеев, И. Н. Шкляревский. *ФТТ*, 9, 2958, 1967.
- [9] Г. А. Болотин, М. М. Кириллова, В. М. Маевский. *ФММ*, 27, 224, 1969.
- [10] H. F. Solken, J. Kruger. *J. Opt. Soc. Am.*, 55, 842, 1965.
- [11] Н. Я. Горбань, В. С. Стащук, М. П. Черноморец. *Опт. и спектр.*, 38, 988, 1975.
- [12] G. Kurtz, P. Horst. *Neus. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, № 4, 97, 1965.
- [13] С. И. Попова, Т. С. Толстых, Л. С. Ивлев. *Опт. и спектр.*, 35, 954, 1973.
- [14] В. Г. Падалка, И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, 12, 291, 1962.
- [15] Н. Я. Горбань, В. С. Стащук. *УФЖ*, 22, 664, 1977.

Поступило в Редакцию 15 мая 1979 г.