

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПОЛОС  
ПОГЛОЩЕНИЯ В СПЕКТРАХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. Н. Шкляревский и Р. Г. Яровая

Показано, что возникновение дополнительных полос поглощения и других аномалий в оптических свойствах несовершенных по структуре вакуумных покрытий благородных металлов может быть объяснено возбуждением плазменного резонанса в насыщенном порами тонком приповерхностном слое.

В работах [1, 2] было обнаружено, что непосредственно у края полосы междузонного квантового поглощения золота и меди могут возникать полосы дополнительного поглощения. Такие полосы наблюдались и другими авторами [3, 4], причем в работе [3] было установлено существование дополнительного поглощения также и у серебра. Во всех случаях отмечалась высокая чувствительность этого поглощения к степени дефектности структуры или деформации образцов; при приближении структуры к равновесной, например, в результате отжига дополнительные полосы поглощения практически полностью исчезали.

В работе [5] проведено детальное обсуждение данных о дополнительном поглощении совместно с результатами изучения оптических свойств в инфракрасной области спектра и статической электропроводности  $\sigma_0$  тех же образцов. Показано, что если оптические характеристики в длинноволновой области трактовать, как обычно принято, с точки зрения теории свободных электронов, то образцам металла, обладающим заметным дополнительным поглощением, приходится приписывать сильно заниженную концентрацию свободных носителей  $N$  по сравнению с совершенными по структуре образцами. Уменьшение  $N$  в некоторых случаях достигает 30%, что само по себе трудно объяснимо; кроме того, оно не согласуется с величиной  $\sigma_0$ , которая отличается от  $\sigma_0$  совершенного образца меньше, чем следовало бы при указанных изменениях  $N$ .

Какая-либо интерпретация дополнительного поглощения в благородных металлах до сих пор отсутствовала. Было указано [5], что большая величина наблюдаемого эффекта не позволяет связать его с точечными дефектами, типа вакансий или примесных атомов. Предположение Ходжсона [4] о том, что дополнительное поглощение связано с непрямыми переходами, никак не аргументировано.

Вместе с тем хорошо известно, что тонкие слои благородных металлов ( $t \leq 100 \text{ \AA}$ ), образующие гранулярную структуру, обнаруживают аномальные полосы поглощения в видимой или ближней инфракрасной области спектра, которые объясняются оптическим возбуждением плазменных колебаний в гранулах [6-8]. Положение и форма аномальной полосы определяются сортом металла, фактором заполнения и формой гранул. Экспериментальное исследование оптических постоянных гранулярных пленок золота содержится в работах [7, 9]. Стенфорд показал [10], что оптическое возбуждение плазмонов возможно и в толстых ( $t \gg \delta$ , где  $\delta$  — глубина проникновения света) образцах металла, если поверхность образца шероховатая. Микронеровности на поверхности играют при этом такую же роль резонаторов, как и гранулы в тонких пленках.



По-видимому, благоприятные условия для возбуждения плазменного резонанса могут возникать и в образцах с зеркальной поверхностью, но с большим количеством микроскопических пор в пределах скин-слоя. Как показано в [11], используемые для оптических исследований вакуумные конденсаты металлов почти всегда неоднородны по толщине. Так, структура слоев меди вблизи свободной поверхности всегда оказывалась худшей, чем на контакте со стеклянной подложкой; варьируя условия приготовления, удавалось получать слои золота как практически однородные, так и с дефектной структурой свободной или прилегающей к подложке поверхности.

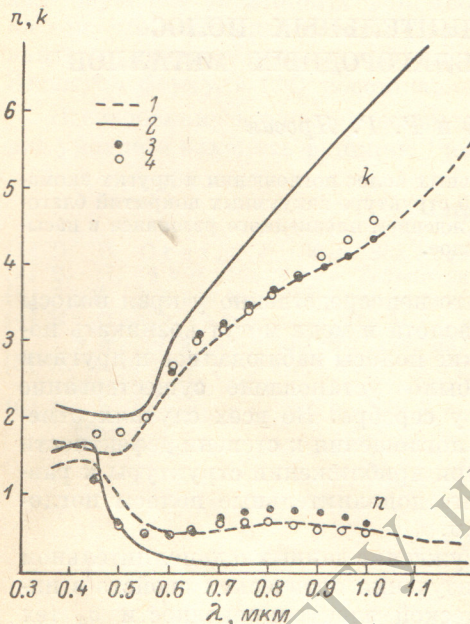


Рис. 1. Дисперсия оптических постоянных у края собственной полосы поглощения золота.

1, 2 — соответственно данные для образцов № 1 и № 2 работы [2], 3 — результаты расчета для двухслойника при  $t_1=100 \text{ \AA}$ , 4 — то же при  $t_1=85 \text{ \AA}$ .

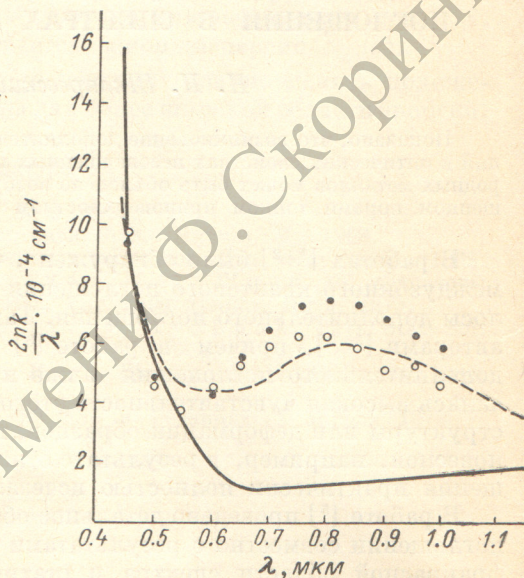


Рис. 2. Дисперсия световой проводимости золота в области дополнительной полосы поглощения.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

Учитывая все изложенное выше, а также то, что наибольшее дополнительное поглощение в [2] наблюдалось у образцов золота № 1, полученных при медленной конденсации (скорость осаждения меньше  $1 \text{ \AA/сек.}$ ) в вакууме  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст., т. е. в условиях, при которых плотность металла должна быть заведомо заниженной, мы сочли возможным сопоставить таким слоям следующую модель. Образец представляется двухслойным. Нижний слой имеет значительную толщину  $t_2$  и структуру, приближающуюся к равновесной. Ему можно приписать оптические свойства полученных в [2] быстрым осаждением и отожженных слоев золота (образцы № 2). Верхний слой тонкий, его толщина  $t_1 < \delta$ , он сильно пористый и ему приближенно можно приписать свойства гранулярных тонких пленок золота [9], осажденных в вакууме на стеклянную подложку комнатной температуры. Отметим, что такая модель обеспечивает существование изменения оптических свойств образца по сравнению со свойствами нижнего слоя при малом изменении средней плотности и величины  $\sigma_0$ , так как  $t_2 \gg t_1$ .

Зная оптические постоянные нижнего слоя и используя ранее развитый метод [12], мы могли рассчитать на ЭВМ, к каким изменениям оптических характеристик образца приведет наложение на его поверхность гранулярного слоя толщины  $t_1$  с соответствующими оптическими постоянными.



Выбор для этих расчетов золота обусловлен тремя причинами: наилучшей изученностью в нем дополнительного поглощения, химической устойчивостью золота к атмосферным воздействиям и, наконец, наличием экспериментальных данных об оптических постоянных гранулярных пленок золота разной толщины [9].

По методу [12] непосредственно вычислялись параметры эллиптической поляризации  $\Delta$  и  $\psi$ , возникающей при отражении света от двухслойного образца. Для расчетов принимались углы падения света, осуществлявшиеся экспериментально при исследовании образцов № 1 в работе [2].

Эффективные показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$  вычислялись по обычным формулам металлооптики, как если бы  $\Delta$  и  $\psi$  относились к однородному образцу. Результаты расчетов сопоставлены на рис. 1 с оптическими постоянными образцов № 1 и № 2 из работы [2]. Видно, что наложение на поверхность образца № 2 тонкого гранулярного слоя того же металла приводит к оптическим свойствам, очень близким к свойствам образца № 1. Этот вывод подтверждается и рис. 2, где представлена рассчитанная по оптическим постоянным величина световой проводимости. Существенно, что дисперсионные кривые двухслойников при всех толщинах гранулярных слоев, исследованных в [9], подобны между собой и аналогичны дисперсионным кривым образцов № 1.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что предложенная нами модель действительно соответствует структуре образцов № 1, а причина дополнительного поглощения в них та же, что и аналогичного поглощения в тонких гранулярных пленках. Предложенная модель позволяет также объяснить различия в свойствах образцов золота в длинноволновой области спектра. Ранее [13] было показано, что находящаяся на поверхности металла тонкая прозрачная пленка приводит к такому искажению его оптических свойств в инфракрасной области спектра, которое соответствует снижению концентрации носителей тока в образце. Этот вывод может быть распространен и на случай, когда поверхностный слой обладает некоторым поглощением. Таким образом, сильное уменьшение  $N$  в образцах № 1 является кажущимся и не должно согласовываться с данными о проводимости.

#### Литература

- [1] Р. Г. Яровая, И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, 20, 355, 1966.
- [2] И. Н. Шкляревский, Р. Г. Яровая. *Опт. и спектр.*, 21, 197, 1966.
- [3] M. Garfinkel, J. J. Tiemann, W. E. Engler. *Phys. Rev.*, 148, 695, 1966.
- [4] J. N. Hodgson. *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 2175, 1968.
- [5] Р. Г. Яровая. Автореф. канд. дисс., Харьковск. гос. унив., Харьков, 1965.
- [6] W. Hampe. *Zs. Phys.*, 152, 476, 1958.
- [7] И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов, Т. И. Корнеева. *Опт. и спектр.*, 34, 729, 1973.
- [8] И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов, Т. И. Корнеева. Сб. «Диспергированные металлические пленки», 201. Институт физики АН УССР. Киев, 1972.
- [9] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, Т. Г. Гребенник. *Опт. и спектр.*, 31, 414, 1971.
- [10] I. L. Stanford. *J. Opt. Soc. Am.*, 60, 49, 1970.
- [11] Е. Идчак, Р. Г. Яровая, И. Н. Шкляревский, А. Г. Гимаев. *Опт. и спектр.*, 34, 323, 1973.
- [12] I. N. Shklyarevskii, A. F. A. El-Shazly, V. P. Kostyuk. *Sol. Stat. Communs*, 10, 1045, 1972.
- [13] В. Г. Падалка, И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, 12, 291, 1962.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1973 г.