

ПЛАЗМЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ГРАНУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ ГАЛЛИЯ

Р. Б. Аль-Абделла, И. Н. Шкляревский и Р. Г. Яровая

По измеренным значениям коэффициентов отражения и пропускания и толщинам найдены спектральные зависимости действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ части эффективной диэлектрической постоянной исходных и залитых глицерином гранулярных пленок галлия. На основании правила сумм по $\epsilon_2(\omega)$ и найденным по электронно-микроскопическим снимкам факторам заполнения рассчитаны силы осцилляторов. У залитых глицерином пленок они возрастают в ~ 1.4 раза по сравнению с исходными пленками.

Возникающие в гранулярных пленках коллективные колебания электронов изучались преимущественно у благородных металлов. При этом теоретически [1, 2] рассматривалось только поведение электронов проводимости в металлических гранулах, влияние же междузонных переходов приходилось учитывать с помощью ряда искусственных приемов. Более строго это влияние может быть учтено в предположении о гибридном или комбинированном характере объемных плазмонов [3, 4]. В этом случае характеристики каждого плазмона зависят от всех электронных возбуждений массивного металла. Однако количественное сравнение этой теории с экспериментом затруднено в силу математической сложности и недостаточного знания энергетического спектра массивного металла в очень широком диапазоне частот [4].

Более простым объектом для исследований являются гранулярные пленки, в которых металлы находятся в жидком состоянии. Оптические свойства жидких металлов весьма точно описываются моделью свободных электронов Друде—Зинера при концентрации, очень близкой к концентрации валентных электронов. При этом никаких проявлений междузонных переходов в их спектрах не обнаруживается [5]. С экспериментальной точки зрения наиболее подходящими объектами являются легкоплавкие металлы, жидкое состояние малых гранул которых при комнатной температуре поддерживается вследствие значительного переохлаждения. В [6, 7] высказано предположение, что тонкие слои галлия состоят из капелек жидкого металла. Настоящая работа предпринята с целью более подробного изучения оптических свойств гранулярных пленок галлия и сопоставление их с теорией плазменного резонанса.

Результаты эксперимента

Образцы получались путем испарения галлия исходной чистоты 99.99% в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. и конденсации его на кварцевые подложки при комнатной температуре. Были изготовлены две серии образцов при скоростях осаждения порядка 50 и 1 Å/с. Сильное влияние скорости конденсации галлия на оптические свойства пленок было замечено в работе [6]. Толщина пленок измерялась интерферометрическим методом. Во избежание взаимодействия галлия с серебром пленка галлия

после процарапывания в ней бороздок [8] покрывалась тонким слоем углерода, а затем уже серебрилась. Измерения коэффициентов пропускания T и отражения R выполнены на спектрофотометре СФ-4. Результаты этих измерений приведены на рис. 1 для быстро ($a, б$) и медленно ($в, г$) осажденных пленок. Сплошные кривые соответствуют исходным образцам, штриховые — залитым глицерином, показатели преломления которого близки к показателям преломления плавленого кварца. Такой спектр не соответствует массивному галлию ни в кристаллическом [9], ни в жидком [10] состояниях.

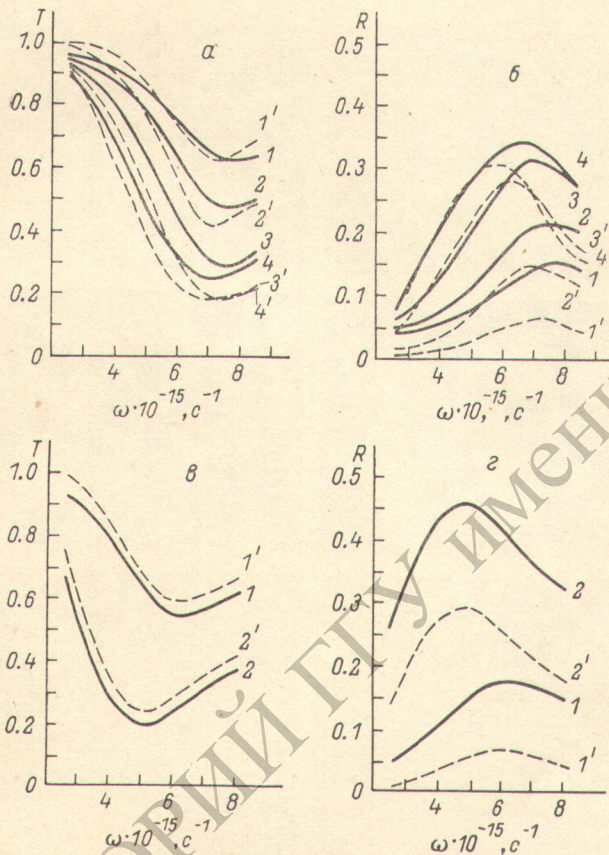


Рис. 1. Зависимости $T(\omega)$ и $R(\omega)$ для быстро ($a, б$) осажденных пленок с $t=8$ (I, I'), 15.3 ($2, 2'$), 18 ($3, 3'$) и 20 нм ($4, 4'$) и медленно ($в, г$) осажденных пленок с $t=11$ (I, I') и 15 нм ($2, 2'$).

Штриховые кривые соответствуют залитым глицерином пленкам.

Электронно-микроскопические снимки соответствующих рис. 1 образцов приведены на рис. 2. При больших скоростях конденсации пленки состоят из почти идеально сферических частиц без следов огранки. По мере увеличения толщины возрастает разброс размеров частиц, что хорошо видно и на приведенных на рис. 3 гистограммах. Появляются отдельные частицы, диаметр которых в 2—3 раза превосходит толщину пленки t . Медленно нанесенные слои состоят из островков неправильной формы, иногда ограненных. С увеличением t фактор заполнения q этих пленок быстро приближается к единице. Электроннограммы образцов имеют диффузный характер без следов кристаллической фазы.

Так как теория плазменного резонанса развита для случая сферических частиц металла, детальному исследованию подверглись только быстро осажденные пленки галлия.

Измеренные значения T , R и t были использованы для расчета эффективных оптических постоянных и действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической постоянной. Расчет произведен на ЭВМ по точным интерференционным формулам. Результаты этих расчетов приведены на рис. 4 для исходных (1, 2) и залитых глицерином (1', 2') пленок галлия. Из двух возможных решений выбрано то, в котором ход $\epsilon_1(\omega)$ внутри полосы поглощения отвечает аномальной дисперсии. Как и в случае благородных металлов [11, 13, 14], у залитых глицерином пленок зависимости

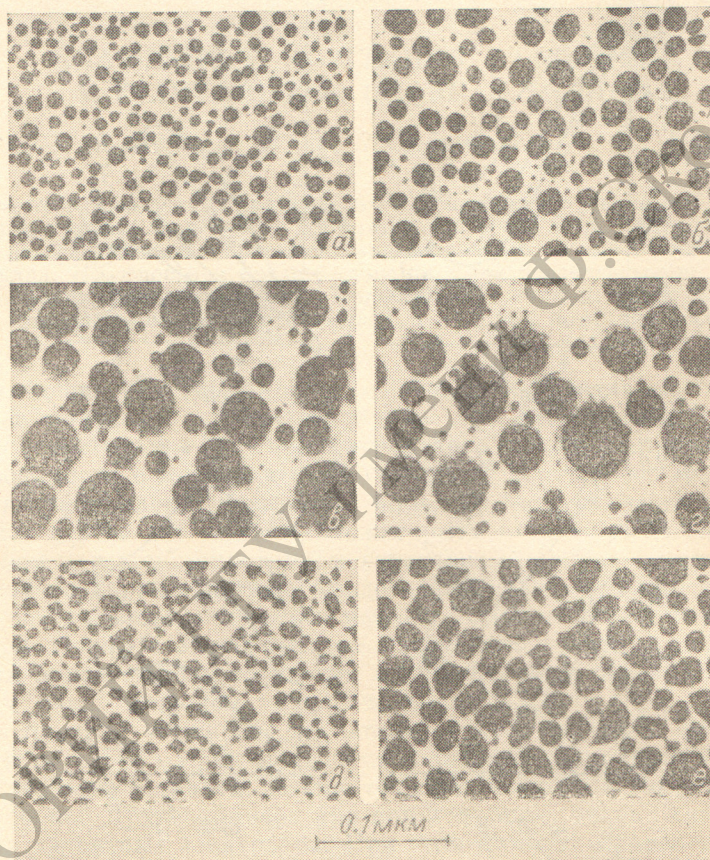


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки пленок с $t=8$ (а), 15.3 (б), 18 (в) и 20 нм (г), осажденных быстро, и с $t=11$ (д) и 15 нм (е), осажденных медленно.

$\epsilon_2(\omega)$ и $\epsilon_1(\omega)$ смещены в низкочастотную область. Как у исходных, так и у залитых жидкостью образцов кривые $\epsilon_2(\omega)$ асимметричны, а размах дисперсии $\epsilon_1(\omega)$ слишком мал.

У медленно напыленных образцов положение минимума пропускания не зависит от диэлектрической постоянной ϵ_0 окружающей гранулы среды (рис. 1, е). По-видимому, в процессе медленного осаждения капельки галлия окисляются, по мере роста пленки происходит слияние уже значительно окисленных капелек. В результате образуются гранулы произвольной формы (рис. 2, д, е), представляющие собой совокупность мельчайших частиц жидкого галлия, вкрапленных в окисел. Если удельный объем окисла гораздо больше объема галлия, изменение ϵ_0 не скажется на положении полосы поглощения.

Д и с к у с с и я

Согласно [4], дисперсия диэлектрической проницаемости слоев, образованных гранулами металла, который в массивном состоянии имеет только электроны с собственной частотой $\omega_0=0$, описывается выражениями

$$\varepsilon_1(\omega) = \bar{\varepsilon} + \frac{kq\omega_p^2(\omega_s^2 - \omega^2)}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1)$$

и

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{kq\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (2)$$

где $\bar{\varepsilon} = q + (1-q)\varepsilon_0$, $k = 3\varepsilon_0(1+2\varepsilon_0)^{-1}$, ε_0 — диэлектрическая проницаемость окружающей гранулы среды, γ — частота релаксации электронов

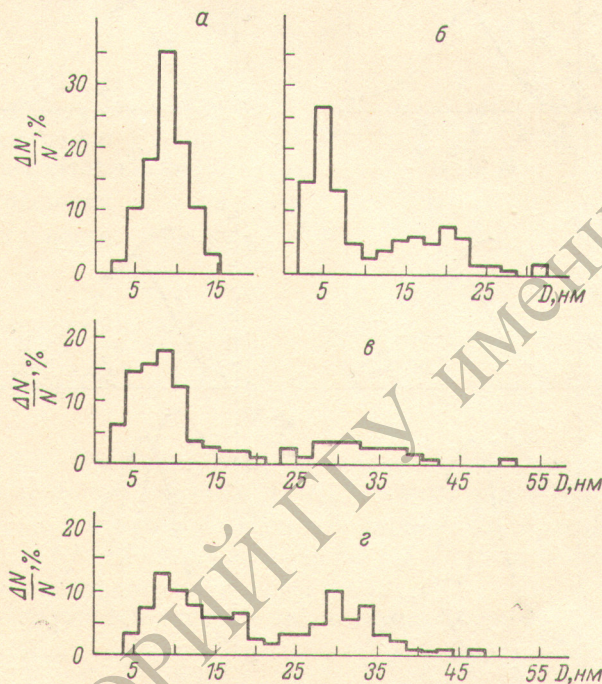


Рис. 3. Гистограммы быстро осажденных образцов, соответствующих рис. 2. D — диаметр гранул.

в металле, $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$, e , m и N — заряд, масса и концентрация электронов, ω_s — резонансная частота. Выражения (1) и (2) отличаются от соответствующих уравнений в [2] множителем k . Резонансная частота равна [2, 10, 11]

$$\omega_s^2 = \frac{\omega_p^2}{1+2\varepsilon_0} - \frac{\omega_p^2}{2\bar{\varepsilon}} \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 A = \frac{\omega_p^2}{1+2\varepsilon_0} (1-a). \quad (3)$$

Второе слагаемое в (3) получено [2] для модели, в которой сферические гранулы одинакового радиуса a_0 расположены в узлах квадратной решетки с постоянной a . Получающийся в результате суммирования полей гранул множитель A примерно равен 2—3 [2, 12]. Резонансная частота может быть найдена по измеренным величинам соответствующей максимуму ε_2 частоте $\omega_{\text{макс}}$ и полуширине полосы γ [11]

$$\omega_s^2 = \omega_{\text{макс}}^2 \left(\sqrt{4 + \gamma^2/\omega_{\text{макс}}^2} - 1 \right). \quad (4)$$

Величина γ определялась по низкочастотной части контура $\varepsilon_2(\omega)$. Из (2) следует, что при $\omega = \omega_s$

$$kq\omega_p^2 = \varepsilon_2\gamma\omega_s. \quad (5)$$

Зная ω_s , γ и найденную по (5) величину $kq\omega_p^2$, нетрудно по (2) построить зависимости $\varepsilon_2(\omega)$. Они приведены в виде штриховых кривых на рис. 4.

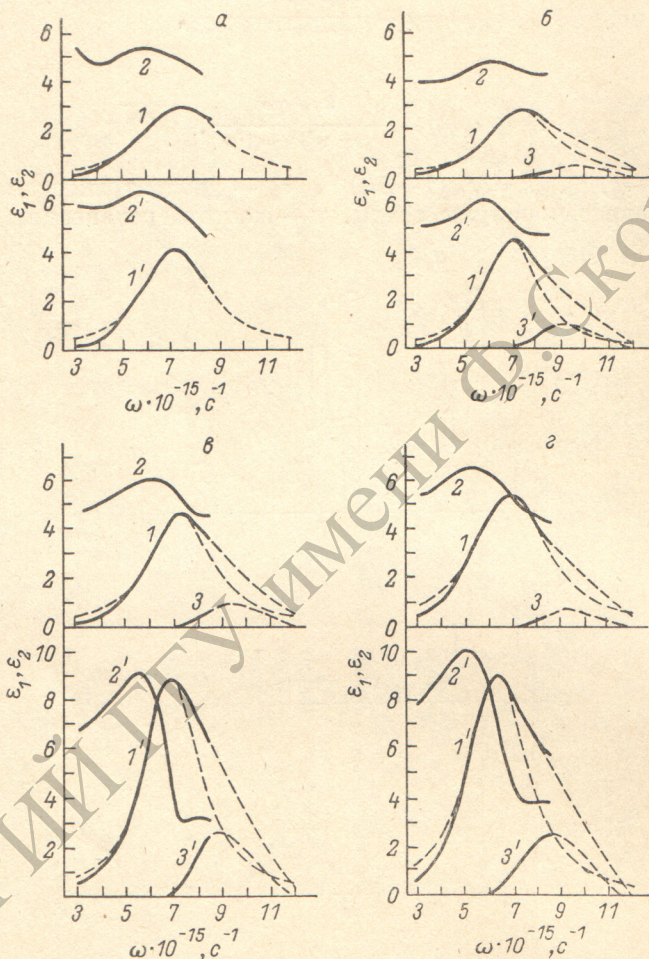


Рис. 4. Спектральные зависимости ε_2 (1, 1'), ε_1 (2, 2') и ε_3 выделенной полосы (3, 3') исходных (1—3) и залитых глицерином (1'—3') пленок с $t=8$ (а), 15.3 (б), 18 (в) и 20 нм (г).

Штриховыми же линиями экстраполированы в высокочастотную область спектра экспериментальные зависимости $\varepsilon_2(\omega)$.

В низкочастотной области спектра рассчитанные описанным образом по (2) зависимости $\varepsilon_2(\omega)$ хорошо совпадают с экспериментальными. В высокочастотной же области выделение лоренцовского контура из экспериментальной зависимости $\varepsilon_2(\omega)$ дало еще одну полосу (3 и 3' на рис. 4). Эта полоса так же, как и основная, у залитых глицерином образцов смещена в низкочастотную область, т. е. обе полосы имеют одинаковую природу. Вторую полосу нельзя приписать, скажем, поглощению света в окисле галлия, которым в виде корочки покрыты гранулы. На гистограммах рис. 3 имеются два максимума, что позволяет разделить все гранулы на две подсистемы. Из-за различия в окружении и взаимодействии гранул каждая из этих подсистем характеризуется своим значением ω_s , что и приводит к деформации суммарной полосы поглощения. Наличие

$t, \text{нм}$	q	Исходные образцы			Залитые жидкостью образцы	
		$\omega_g \cdot 10^{-15} \text{с}^{-1}$	$f_{\text{мин.}}$	f	$\omega_g \cdot 10^{-15} \text{с}^{-1}$	f
8.0	0.26	7.75	0.71	0.95	7.36	1.17
15.3	0.36	7.59	0.68	0.76	7.10	1.00
18.0	0.50	7.44	0.66	0.76	7.03	1.43
20.0	0.47	7.10	0.60	1.01	6.5	1.63

этих двух полос соответствует и ход дисперсионных кривых $\epsilon_1(\omega)$. Гранулы малых размеров хорошо видны на электронно-микроскопических снимках рис. 2.

По найденным значениям ω_g можно оценить силу осцилляторов плазменного резонанса f , т. е. долю валентных электронов, участвующих в нем

$$f = N/3N_a, \quad (6)$$

где $N_a = 2.86 \cdot 10^{22} \text{см}^{-3}$ — концентрация атомов галлия. Концентрацию электронов N можно найти из ω_p , рассчитанной по (3). Точность нахождения ω_p зависит от правильности оценки

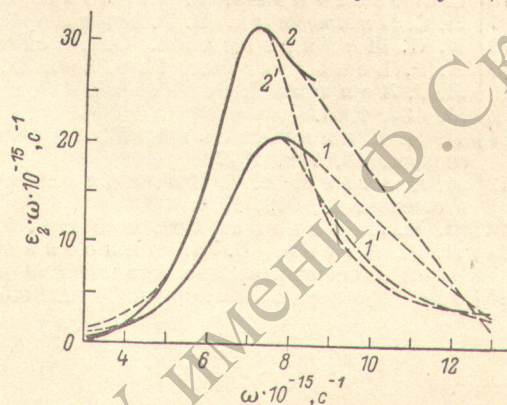


Рис. 5. Спектральные зависимости $\epsilon_2 \cdot \omega$ исходной (1, 1') и залитой глицерином (2, 2') пленки с $t = 15.3 \text{нм}$.

значений ϵ_0 и α . Поскольку эти величины неизвестны, можно найти наименьшее возможное значение $f = f_{\text{мин.}}$, вычисленное при $\alpha = 0$ и $\epsilon_0 = 1$. Так как ϵ_0 ближе к единице у незалитых жидкостью образцов, для них мы и вычислили $f_{\text{мин.}}$ (см. таблицу). Убывание $f_{\text{мин.}}$ с ростом t указывает на заметную роль дипольного взаимодействия.

Силы осцилляторов можно найти по правилу сумм

$$\int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) \omega d\omega = 6\pi^2 q f N_a e^2 / m. \quad (7)$$

Интеграл в левой части (7) вычисляется как площадь под кривой $\epsilon_2(\omega)\omega = f(\omega)$. На рис. 5 приведена частотная зависимость $\epsilon_2\omega$ исходной (1) и залитой глицерином (2) пленки с $t = 15.3 \text{нм}$. Лежащие вне области измерений части кривых найдены путем экстраполяции [15]. Тут же приведены зависимости $\epsilon_2\omega$ (кривые 1', 2'), построенные по лоренцовским контурам $\epsilon_2(\omega)$ рис. 4. Величины f , рассчитанные по (7) при найденных по электронно-микроскопическим снимкам значениях q , также приведены в таблице для обеих серий образцов. Следует иметь в виду, что использованные значения q , по-видимому, завышены, так как гранулы галлия покрыты корочкой окисла.

Среднее арифметическое значение f для исходных образцов равно 0.87, т. е. в плазменном резонансе принимает участие 2.6 электрона на атом. Такое отличие от числа валентных электронов не выходит за рамки возможных погрешностей. У залитых жидкостью образцов f возрастает в среднем в 1.4 раза. Количественно такое изменение f согласуется с увеличением ϵ_0 примерно вдвое, что следует из (2). Аналогичное возрастание сил ос-

цилляторов наблюдается и для гранулярных пленок благородных металлов [11] и вытекает также и из [4].

Если факторы заполнения крупных и мелких гранул оценить раздельно (рис. 2 и 3) и по (7) найти силы осцилляторов каждой из двух выделенных нами полос, они оказываются близкими к приведенным в таблице. Это еще раз подтверждает правильность интерпретации асимметрии полос $\epsilon_2(\omega)$.

Литература

- [1] W. Hampe. *Zs. Phys.*, 152, 476, 1958.
- [2] И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов, Т. И. Корнеева. *Опт. и спектр.*, 34, 729, 1973.
- [3] R. E. Michel, B. Rosenblum. *Phys. Rev.*, 128, 1646, 1962.
- [4] В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский, Р. Г. Яровая. *Опт. и спектр.*, 46, 303, 1979.
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. «Мир», М., 1974.
- [6] S. Wesolowska, J. Richard. *Compt. Rend.*, 258, 2533, 1964.
- [7] Л. С. Палатник, В. В. Ефимовский. *ФТТ*, 17, 1499, 1975.
- [8] И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, 5, 617, 1958.
- [9] A. P. Lenham. *Proc. Phys. Soc.*, 82, 933, 1963.
- [10] Л. Г. Лелюк, И. Н. Шкляревский, Р. Г. Яровая. *Опт. и спектр.*, 16, 484, 1964.
- [11] И. Н. Шкляревский, Е. Аначкова, Г. С. Бляшенко. *Опт. и спектр.*, 43, 723, 1977.
- [12] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, 43, 919, 1977.
- [13] В. Н. Лебедева. *Опт. и спектр.*, 32, 772, 1972.
- [14] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. В сб.: *Диспергированные металлические пленки*, АН УССР, Киев, 1972.
- [15] J. N. Hodgson. *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1737, 1962.

Поступило в Редакцию 19 октября 1979 г.