

09

Сдвиг и уширение поверхностных поляритонов сапфира при нанесении квазикристаллической пленки

© Н.Н. Новикова¹, Е.Д. Ольшанский², А.А. Теплов², Д.С. Шайтура², В.А. Яковлев¹

¹ Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Московская обл., Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: novik@isan.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2011 г.)

Исследовано влияние квазикристаллической пленки Al–Pd–Re на поверхностные поляритоны подложки (сапфира), из сдвиг и уширение. Измерения проводились как на образце, содержащем только квазикристаллическую фазу, так и на образце, в котором наряду с квазикристаллической фазой присутствует кристаллическая (металлическая фаза). Оценены значения комплексной диэлектрической проницаемости пленок в средней ИК-области (650–800 см⁻¹).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-02-01393а.

1. Введение

Отличительной особенностью квазикристаллов является то, что их структура имеет аперриодический дальний порядок. Действительно, их дифракционные картины демонстрируют симметрию, несовместимую с периодичностью и, таким образом, запрещенную в традиционной кристаллографии. Например, икосаэдрические квазикристаллы имеют ось симметрии пятого порядка [1].

Несмотря на то что известные квазикристаллы состоят из металлических компонентов, они обладают рядом свойств, не характерных для обычных металлических сплавов. Плотность электронных состояний на уровне Ферми в квазикристаллах ниже, чем у типичных металлов, но в отличие от изоляторов не равна нулю, что объясняется наличием псевдощели в плотности электронных состояний на уровне Ферми. Квазикристаллы обнаруживают низкие тепло- и электропроводность, причем электропроводность повышается с температурой, что характерно для полупроводников. Среди наиболее замечательных свойств квазикристаллов можно отметить высокую твердость и низкий коэффициент трения, химическую стабильность, коррозионную и радиационную стойкость. К сожалению, массивные квазикристаллы чрезвычайно хрупки, что затрудняет их возможное применение. Этот недостаток может быть преодолен, если использовать квазикристаллы в виде покрытий, которые демонстрируют более низкие коэффициенты трения, износ и истираемость, чем подложки из мягких материалов, на которые они наносятся. При температурах выше комнатной квазикристаллические покрытия благодаря низкой теплопроводности имеют теплоизолирующие свойства, а также проявляют сверхпластичность и могут ослабить граничные напряжения, обусловленные несовпадением коэффициентов теплового расширения и подложке и покрытию [2].

Квазиклассические пленки представляют собой новые перспективные материалы и для практических приложений в оптике. Показана перспективность применения квазикристаллов в качестве слоев многослойных покрытий для селективных поглотителей солнечного излучения [3,4]. Однако физические свойства квазикристаллических пленок, в том числе и оптические, недостаточно изучены [5,6]. Опубликованные исследования оптических свойств различных квазикристаллических систем были выполнены, в основном, на массивных образцах [7,8].

Для изучения тонких пленок мы использовали спектроскопию поверхностных поляритонов (ПП), электромагнитных волн, распространяющихся вдоль поверхностей или границ раздела. Экспоненциальное убывание их поля при удалении от границ раздела обеспечивает высокую чувствительность метода к состоянию поверхности, к адсорбатам (вплоть до монослоев) и переходным слоям [9,10].

ПП существуют на границе раздела сред с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 , действительные части которых имеют разные знаки (пусть $\text{Re}\epsilon_1 > 0$, $\text{Re}\epsilon_2 < 0$), причем $|\text{Re}\epsilon_2| > \text{Re}\epsilon_1$. Существует обширный класс твердых тел, для которых величина $\text{Re}\epsilon$ является отрицательной в широких диапазонах спектра (металлы и сильно легированные полупроводники). На границе диэлектрик–вакуум ПП существуют в ИК-области в интервале частот от частоты поперечного оптического фона ν_{TO} до частоты продольного фона ν_{LO} [9]. ПП существуют также на границе между прозрачным диэлектриком и металлом или сильно поглощающим диэлектриком (полупроводником). Для тонких пленок или многослойных структур ПП на различных поверхностях раздела взаимодействуют, что приводит к сдвигу, уширению или расщеплению пиков ПП.

Таблица 1. Состав и толщина пленок Al–Pd–Re

Образец	Al, %	Pd, %	Re, %	d, mm
11	74.3	19.8	5.9	45
12	72.6	19.4	8.0	45

В данной работе мы использовали ПП подложки (сапфира) для исследования пленок Al–Pd–Re с квазикристаллической фазой. Измерены спектры и кривые дисперсии ПП.

2. Экспериментальная часть

Пленочные образцы Al–Pd–Re готовились полойным ионно-плазменным напылением с последующим вакуумным отжигом. Напыление производилось в сверхвысоковакуумной системе с камерой распыления в форме ячейки Пеннинга. В качестве рабочего газа использовался криптон. Образцы наносились на сапфировые подложки, вырезанные перпендикулярно оптической оси, многократным повторением слоев Al, Pd и Re. Полученная в результате многослойная структура Al–Pd–Re покрывалась слоем окиси алюминия. Роль этого слоя заключалась в предотвращении ухода легко испаряющегося алюминия при вакуумном отжиге. Область концентраций приготовленных пленок совпадала с известной областью концентраций формирования квазикристаллической фазы в массивных образцах. Отжиг производился в вакууме в две стадии: при 350°C в течение 3 h и затем при 700°C в течение 2 h. Структура отожженных образцов исследовалась с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS). Использовался метод скользящего пучка.

Для исследования ПП были выбраны два образца (табл. 1): образец 11 содержал только квазикристаллическую (икосаэдрическую) фазу, а образец 12 — квазикристаллическую и кристаллическую (металлическую) β -фазу (AlPd). Дифрактограммы образцов показаны на рис. 1.

Спектры ПП были измерены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра BRUKER IFS66v в геометрии Отто [9,10]. Приставка НПВО-1 (LOMO) с призмой KRS-5 использовалась для измерения спектров при различных углах падения (20–60 deg в призме) в *p*-поляризованном свете. Зазор между призмой и образцом определялся лавсановой пленкой или пылинками в нем и изменялся от нескольких микрон при больших углах падения до десятков микрон для углов, близких к критическому углу полного внутреннего отражения в призме.

Спектры (внешнего) отражения были измерены на Фурье-спектрометре BRUKER IFS66v в вакууме в широком диапазоне частот 50–7500 cm^{-1} при почти нормаль-

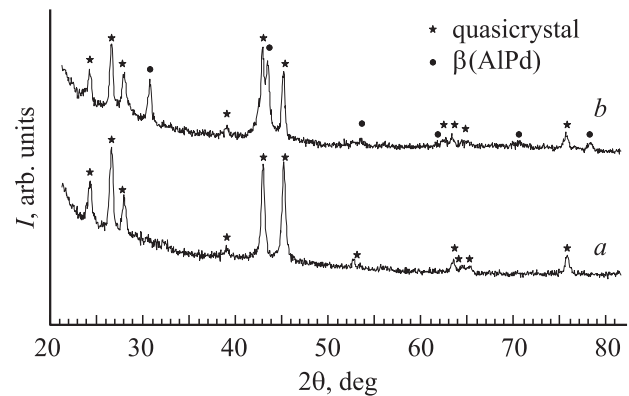


Рис. 1. Дифрактограммы пленочных образцов Al–Pd–Re (a — образец 11, b — образец 12).

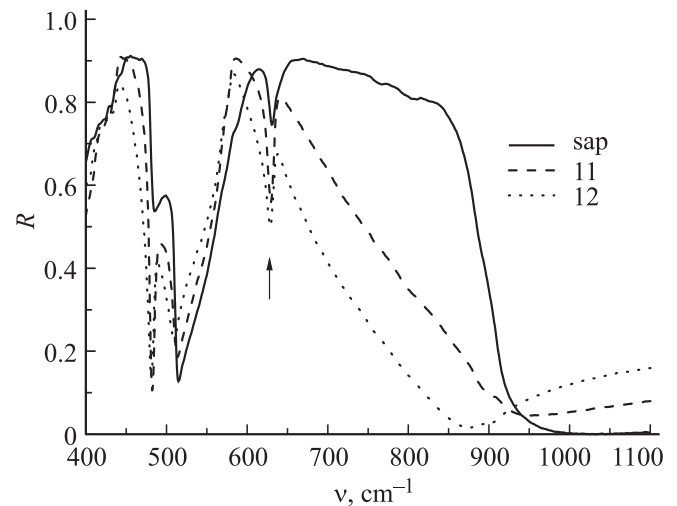


Рис. 2. Спектры отражения образцов 11 и 12 и сапфировой подложки, почти нормальное падение.

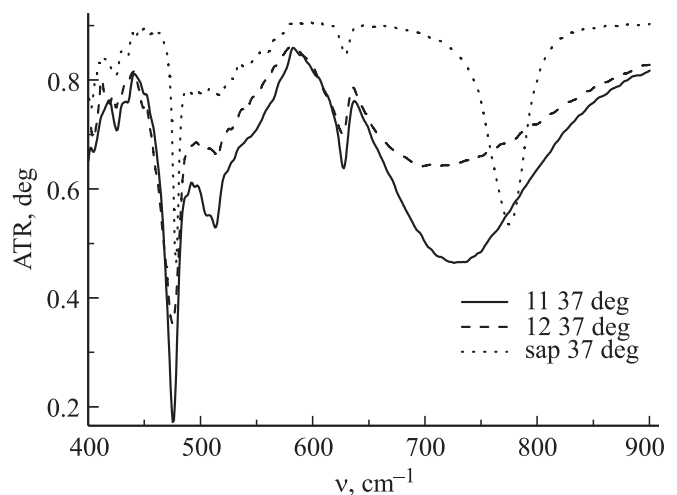


Рис. 3. Спектры НПВО (ATR — attenuated total reflection) образцов 11, 12 и сапфировой подложки при угле падения 37 deg в призме KRS5.

ном падении [5,6]. Спектральное разрешение составляло 4 cm^{-1} .

На спектрах отражения образцов (рис. 2) видно сильное влияние колебательного спектра подложки на отражение полупрозрачных пленок. Наблюдаются изменения отражения в области $400\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, обусловленные частотной зависимостью оптических свойств сапфира. В этой области можно наблюдать ПП сапфира, которые при нанесении пленки сдвигаются по частоте вниз и уширяются (рис. 3). На величину сдвига влияет действительная часть диэлектрической проницаемости пленки, а уширение зависит от проводимости пленки [9,10]. Присутствие металлической фазы в образце 12 ведет к большему сдвигу ПП.

Известны работы по исследованию оптических свойств квазикристаллов в икосаэдрической фазе Al–Pd–Re [7,8]. В этих работах исследовалось отра-

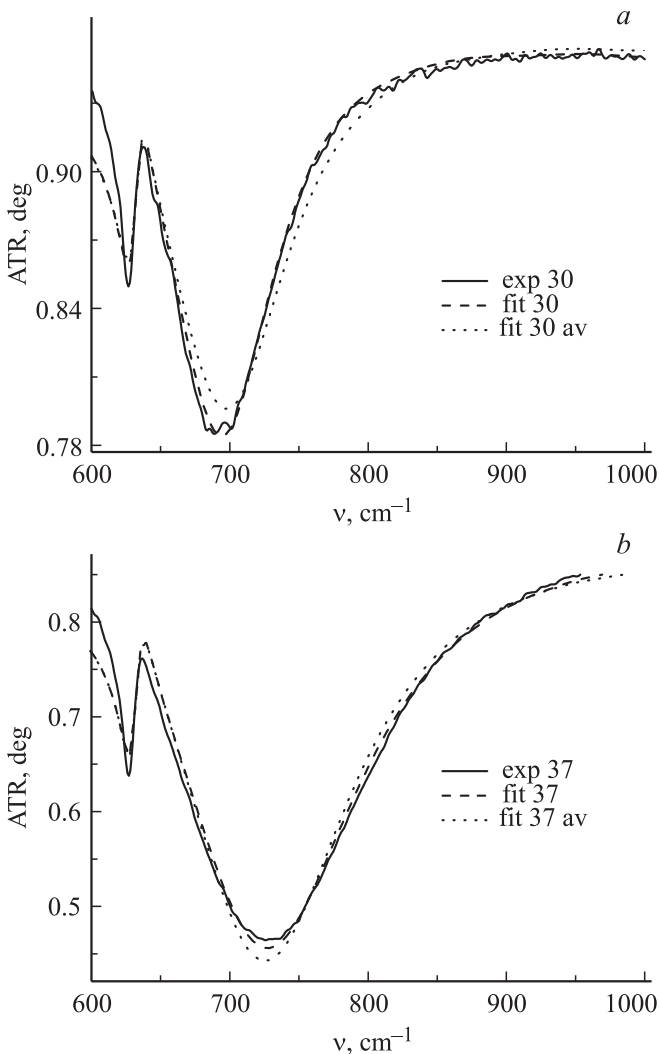


Рис. 4. Спектры НПВО (ATR) (сплошная линия) и их подгонка для образца 11 при углах падения 30 (а) и 37 deg (b) в призме KRS5 с использованием значений диэлектрической проницаемости (табл. 2), полученных для этих углов (штриховая линия) и усредненных по трем углам (пунктир).

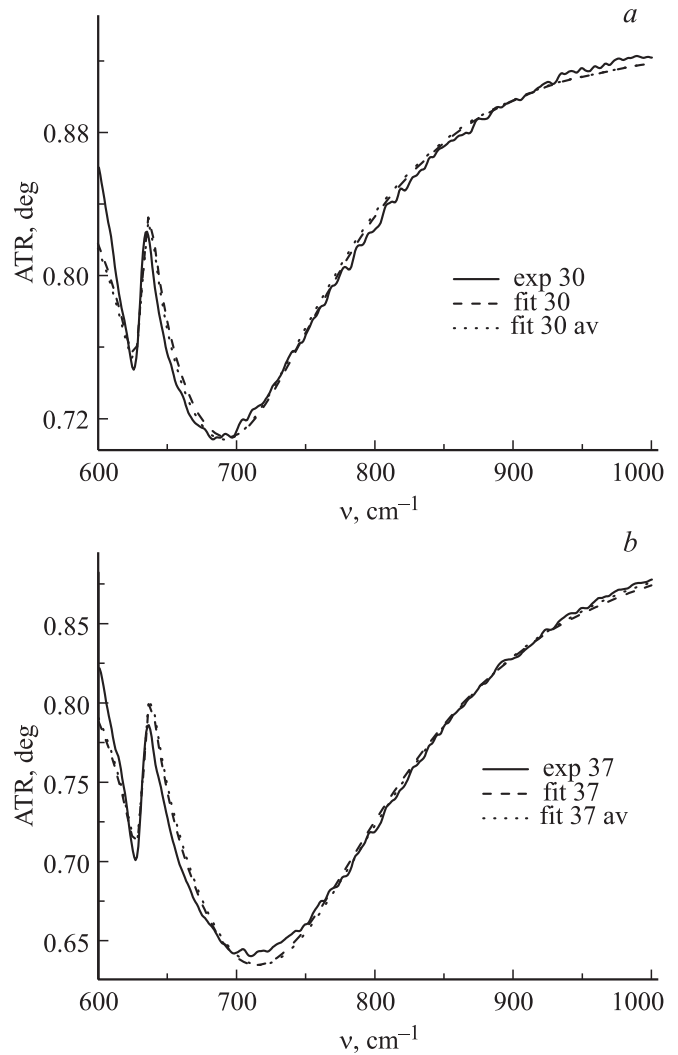


Рис. 5. Спектры НПВО и их подгонка для образца 12 при углах падения 30 (а) и 37 deg (b) в призме KRS5 с использованием значений диэлектрической проницаемости (табл. 2), полученных для этих углов (штриховая линия) и усредненных по трем углам (пунктир).

жение на массивных образцах в широком диапазоне частот. Для получения зависимости диэлектрической проницаемости от частоты использовалось преобразование Крамерса–Кронига, что требует знания спектра отражения во всем диапазоне частот. Обычно при таком подходе зависимости в дальнем инфракрасном и дальнем ультрафиолетовом диапазонах экстраполируются. В работе [6] для определения диэлектрической проницаемости квазикристаллических пленок Al–Pd–Re в ИК-области использовался метод дисперсионного анализа.

В настоящей работе мы оценили значения диэлектрических проницаемостей пленок в области дисперсии высокочастотного ПП сапфира $650\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$. Измеренные при углах падения 30, 35 и 37 deg в призме KRS5 спектры НПВО сравнивались с расчетом по формуле

Таблица 2. Параметры подгонки спектров НПВО пленок Al–Pd–Re на сапфире

Образец 11				Образец 12			
Угол падения, deg	Воздушный зазор d , μm	$\text{Re}\epsilon$	$\text{Im}\epsilon$	Угол падения, deg	Воздушный зазор d , μm	$\text{Re}\epsilon$	$\text{Im}\epsilon$
30	7.79	18.3	23.2	30	5.92	5.3	60.8
35	2.74	10.6	31.0	35	2.67	7.7	62.4
37	2.43	11.5	31.1	37	2.45	8.5	62.9
Среднее по углам		13.5	28.4	Среднее по углам		7.2	62

23 из [10]. В качестве подгоночных параметров использовались усредненные по этому участку спектра действительная $\text{Re}\epsilon$ и мнимая $\text{Im}\epsilon$ части диэлектрической проницаемости пленки, а также воздушный зазор между призмой и образцом d . В этом узком спектральном интервале мы пренебрегли дисперсией диэлектрической проницаемости.

Спектры НПВО и их подгонка для образцов 11 и 12 при углах падения 30 и 37 deg в призме KRS5 показаны на рис. 4 и 5 соответственно. Параметры, определенные в результате подгонки, приведены в табл. 2. Для образца 12 $\text{Im}\epsilon$ — больше, а $\text{Re}\epsilon$ — меньше, чем для образца 11, что объясняется наличием кристаллической (металлической) фазы в образце. Этот результат коррелирует с наблюдением [5], — что мнимая часть диэлектрической проницаемости квазикристаллических образцов в инфракрасной области много меньше, чем кристаллического металлического образца.

По порядку величины значения, полученные в настоящей работе, $\text{Re}\epsilon = 13.5$ и $\text{Im}\epsilon = 28.4$ для пленки, содержащей только квазикристаллическую фазу (образец 11), и $\text{Re}\epsilon = 7.2$ и $\text{Im}\epsilon = 62$ для пленки, содержащей квазикристаллическую и кристаллическую фазы (образец 12),

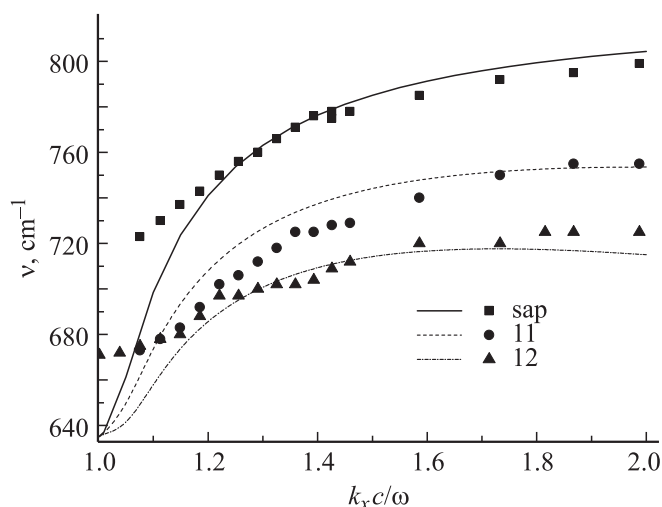


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные кривые дисперсии поверхностных поляритонов для образцов 11, 12 и сапфира (для высокочастотной ветви).

близки к результатам [6]. В [6] в пленке с наименьшей степенью металличности, то есть с наименьшими значениями $\text{Im}\epsilon$, в области частот от 650 до 800 cm^{-1} $\text{Re}\epsilon$ возрастала от 26.0 до 26.2, а $\text{Im}\epsilon$ снижалась от 31.3 до 29.5; в пленке с наибольшей степенью металличности, то есть наибольшими значениями $\text{Im}\epsilon$, в той же области частот $\text{Re}\epsilon$ возрастала от 3.8 до 4.0, а $\text{Im}\epsilon$ снижалась от 65.6 до 54.8.

Отметим, что $\text{Im}\epsilon$ может сильно отличаться в образцах с квазикристаллической фазой, приготовленных в разных условиях или несколько различающихся по составу. Так, $\text{Im}\epsilon$ в массивных образцах, исследованных в [7,8], была примерно на порядок меньше, чем в пленочных образцах, исследованных нами в настоящей работе и в [6].

Определение положения минимума в спектре НПВО для различных x -компонентов волнового вектора падающего фона (углов падения), при пользовании достаточно больших зазоров, дает возможность построить экспериментальные кривые дисперсии (зависимости частоты ПП от волнового вектора). Экспериментальные и расчетные (полученные решением дисперсного уравнения [9,10]) кривые дисперсии показаны на рис. 6 для наиболее высокочастотного ПП. Наличие пленки на поверхности сапфира приводит к сдвигу кривых, наибольший сдвиг наблюдается в пленке, содержащей металлическую фазу.

3. Заключение

В работе исследованы поверхностные поляритоны сапфира с нанесенными на него квазикристаллическими пленками Al–Pd–Re. Влияние пленки на параметры поверхностных поляритонов выражается в их сдвиге и уширении. Наличие металлической фазы в пленке ведет к более сильному сдвигу. Оценены значения комплексной диэлектрической проницаемости пленок в исследуемой области (650–800 cm^{-1}). Построены экспериментальные кривые дисперсии ПП.

Список литературы

- [1] D. Schechtmann, I. Blah, D. Gratias, J.W. Cahn. Phys. Rev. Lett. 53, 20, 1951 (1984).

- [2] J.-M. Dubois, S.S. Kang, A. Perrot. *Mater. Sci. Eng.* **A179/A180**, 122 (1994).
- [3] T. Eisenhammer. *Thin Solid Films* **270**, 1 (1995).
- [4] T. Eisenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, W. Assmann. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **46**, 53 (1997).
- [5] В.А. Яковлев, Н.Н. Новикова, Дж. Матеи, А.А. Теплов, Д.С. Шайтура, В.Г. Назин, Г.В. Ласкова, Е.Д. Ольшанский, Д.И. Долгий. *ФТТ* **48**, 5, 775 (2006).
- [6] В.А. Яковлев, Н.Н. Новикова, Дж. Матеи, А.А. Теплов, Д.С. Шайтура, Е.Д. Ольшанский, Д.И. Долгий. *Кристаллография* **52**, 6, 1073 (2007).
- [7] D.N. Basov, F.S. Price, P. Volkov, S.J. Poon, T. Timusk. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 13, 1865 (1994).
- [8] A.D. Bianchi, F. Bommeli, M.A. Chernikov, U. Gubler, L. Degiorgi, H.R. Ott. *Phys. Rev.* **B55**, 5730 (1997).
- [9] *Surface Polaritons. Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces* / Eds. V.M. Agranovich, D.L. Mills. North-Holland Publ., Amsterdam (1982).
- [10] G.N. Zhizhin, M.A. Moskaleva, E.A. Vinogradov, V.A. Yakovlev. *Appl. Spectrosc. Rev.* **18**, 171 (1982–1983).