

О размерной и частотной зависимости параметров модели Друде для ультратонких металлических пленок

© В.П. Курбацкий

Запорожский национальный технический университет,
69063 Запорожье, Украина
e-mail: kurbat@zntu.edu.ua

(Поступило в Редакцию 16 апреля 2014 г.)

Для определения коэффициента пропускания металлических пленок нанометровой толщины в инфракрасной области предложена формула, основанная на модели газа свободных носителей в приближении Друде для диэлектрической функции с параметрами, зависящими от толщины пленки и частоты. Результаты вычислений сравнивались с экспериментальными данными по пропусканию пленок Pb толщиной 0–5 нм в интервале частот 1000–4000 см⁻¹. В итоге установлено, что эффективная масса носителей в нанометровой пленке заметно отличается от ее значения в объемном металле, и обнаружена частотная зависимость скорости релаксации и плазменной частоты.

В прошедшее десятилетие были усовершенствованы технологии получения сплошных металлических пленок нанометровой толщины и созданы методики оптического исследования их свойств [1–9]. Измерения коэффициента пропускания нанометровых металлических пленок в среднем и дальнем ИК-диапазонах обнаружили существенный вклад рассеяния носителей на поверхностях [1] и аномальное поведение в области фазового перехода диэлектрик/металл [2].

В работе [3] представлены результаты спектроскопических измерений для пленок Pb толщиной 0–6 нм на Si(111)–(7 × 7) и на Au/Si(111)–(6 × 6) в интервале частот 1000–5000 см⁻¹. Профиль покрытия контролировался с помощью сканирующего туннельного микроскопа при разных значениях средней толщины. Было обнаружено, что слой Pb/Si имеет аморфную структуру вплоть до толщины примерно 1.2 нм, при которой происходит переход в кристаллическую (металлическую) фазу, тогда как пленка Pb/Au/Si с самого начала формируется в кристаллической фазе. Для интерпретации экспериментов использовалась теория Друде с независимыми от частоты подгоночными параметрами — плазменной частотой и скоростью релаксации. В результате процедуры подгонки была выявлена немонотонная (осцилляционная) зависимость параметров от толщины пленки, объясненная проявлением квантового размерного эффекта в рассеянии носителей.

В дальнейшем наблюдалось повышение интереса к оптическим свойствам ультратонких металлических пленок вблизи фазового перехода и смещение исследований в дальнюю инфракрасную область с частотами порядка 1 ТГц [4–10]. При анализе результатов наряду с „классическим“ вариантом теории Друде использовалась обобщенная модель Друде–Смита.

В предыдущей работе [11] нами рассмотрено поглощение в нанометровых металлических пленках, обусловленное переходами между уровнями размерного квантования. Случай нормального падения излучения на

пленку остался за пределами нашего внимания, хотя именно он обычно реализуется в экспериментах. Целью настоящей работы является исследование этого случая. Для проводимости в пленке использована модель со свободными носителями некоторой эффективной массы. В первом приближении диэлектрическая функция такой пленки описывается выражением Друде.

На основе решения уравнений Максвелла получена простая формула для коэффициента пропускания пленки, удобная для анализа результатов экспериментов. Сравнение результатов расчета и эксперимента [3] позволило получить определенную информацию о размерной и частотной зависимостях параметров модели — плазменной частоты и скорости релаксации.

Будем рассматривать металлическую пленку нанометровой толщины L как газ свободных носителей с эффективной массой m^* и зарядом — e , заключенный в потенциальном ящике. Специфика такой модели с точки зрения электродинамики состоит в том, что пленка как анизотропная среда характеризуется диэлектрическим тензором $\epsilon_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = x, y, z$, устанавливающим связь между компонентами индукции и напряженности электрического поля [12].

Пусть на поверхность пленки $z = 0$ падает нормально в направлении оси z плоская монохроматическая волна с частотой ω и волновым числом $q_0 = \omega/c$ (множитель $\exp(-i\omega t)$ во всех выражениях будем опускать). Полагаем, что электрическое поле падающей волны $E_{0x} = E_0 \exp(iq_0 z)$ ориентировано вдоль оси x , а магнитное $H_0 = H_0 \exp(iq_0 z)$ вдоль оси y .

Можно показать, что в случае, когда другие размеры пленки намного превышают ее толщину, диэлектрический тензор является диагональным, т.е. $\epsilon_{\alpha\beta} = 0$, если $\alpha \neq \beta$. В первом приближении, когда выполняется условие $\pi n / (2L^3) \ll 1$, где n — концентрация носителей, две его диагональные компоненты могут быть представлены

соотношением Друде

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \equiv \epsilon \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_\tau)}, \quad (1)$$

где $\omega_p \equiv (4\pi e^2 n/m^*)^{1/2}$ — плазменная частота, $\omega_\tau \equiv 1/\tau$ — скорость релаксации, τ — время релаксации.

Величины, относящиеся к отраженной волне и волне, прошедшей через пленку, будем отмечать индексами 1 и 3 соответственно: $E_{1x} = E_1 \exp(-iq_0z)$, $E_{3x} = E_2 \exp(iq_0(z-L))$ и аналогично для магнитного поля. У величин, относящихся к пленке, цифровой индекс будем опускать. Используя уравнения Максвелла для немагнитных металлов в оптической области [13], получаем соотношения, определяющие электрическое и магнитное поле в пленке:

$$E_y = E_z = H_x = H_z = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + q_0^2 E_x = 0,$$

$$H_y = -(i/q_0) \frac{dE_x}{dz}. \quad (3)$$

Граничные условия на поверхностях пленки имеют вид

$$E_{0x} = E_{1x} + E_x, \quad H_{0y} + H_{1y} = H_y \quad \text{при } z = 0, \quad (4)$$

$$E_{3x} = E_x, \quad H_{3y} = H_y \quad \text{при } z = L. \quad (5)$$

Решение уравнения (2) представляет собой суперпозицию двух волн — распространяющейся от поверхности $z = 0$ в направлении оси z и отраженной от поверхности $z = L$:

$$E_x = C_+ \exp(kz) + C_- \exp(-kz), \quad (6)$$

где C_+ и C_- — комплексные постоянные, $k = -a + ib$,

$$a = \frac{q_0 \omega_p}{\omega} \sqrt{\frac{\omega^2 + \omega \sqrt{\omega^2 + \omega_\tau^2}}{2(\omega^2 + \omega_\tau^2)}},$$

$$b = \frac{q_0 \omega_p \omega_\tau}{\sqrt{2\omega(\omega^2 + \omega_\tau^2)} (\omega + \sqrt{\omega^2 + \omega_\tau^2})}. \quad (7)$$

Формулы (7) получены при упрощающем допущении

$$\omega_p^2 \gg \omega^2, \quad \omega_p^2 \gg \omega_\tau^2. \quad (8)$$

Применяя в граничных условиях (4), (5) соотношения (6) и (3), находим, что

$$\frac{E_3}{E_0} = - \frac{4iq_0k}{(q_0 - ik)^2 \exp(-kL) - (q_0 + ik)^2 \exp(kL)}. \quad (9)$$

Коэффициент пропускания определяется обычным способом как отношение значений модуля амплитуды поля на выходе из пленки и при входе в нее

$$T = \frac{|E_3|}{E_0}. \quad (10)$$

После преобразования выражения (9) при условии

$$aL \ll 1, \quad bL \ll 1 \quad (11)$$

и перехода к принятой в спектроскопии единице частоты cm^{-1} ($\omega[\text{s}^{-1}] \rightarrow 2\pi c \omega[\text{cm}^{-1}]$, $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$) получаем

$$T = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi\omega_\tau\omega_p^2L + \pi^2\omega_p^4L^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}\right)^{1/2}}. \quad (12)$$

Заметим, что формула для коэффициента пропускания может быть получена и без дополнительных допущений (8) и (11), однако они существенно упрощают формулу, делая ее пригодной для анализа.

Толщина пленки входит в формулу для коэффициента пропускания только в комбинации $\omega_p^2L \sim N/m^*$, где N — среднее количество носителей, приходящееся на единицу площади поверхности подложки. Можно предположить, что заметное отличие N от N_{3D} будет при начальном неполном покрытии подложки и при наличии в пленке неметаллической фракции. Такая трактовка дает потенциальную возможность распространить применимость формулы (12) на область фазового перехода диэлектрик/металл. Обозначим

$$\Omega \equiv \pi\omega_p^2L.$$

Тогда формула для коэффициента пропускания принимает вид

$$T(\omega, \Omega, \omega_\tau) = \frac{1}{\left(1 + \frac{(\Omega + \omega_\tau)^2 - \omega_\tau^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}\right)^{1/2}}. \quad (13)$$

Сравним характер зависимостей коэффициента пропускания от переменных Ω и ω_τ . $T(\Omega)$ — монотонно убывающая функция при любом фиксированном значении ω и ω_τ . Функция $T(\omega_\tau)$ ведет себя иначе. При такой толщине (значении Ω), когда удовлетворяется условие $\omega_\tau < \omega$, она сначала убывает при возрастании ω_τ , а затем растет. Минимум определяется соотношением $\omega_\tau^2 - \omega^2 + \omega_\tau\Omega = 0$. Но если толщина пленки достаточно мала, так что из-за существенного вклада рассеяния на поверхностях $\omega_\tau > \omega$, то функция $T(\omega_\tau)$ монотонно возрастающая, т.е. $\partial T/\partial \omega_\tau > 0$.

Наш анализ результатов основан на допущении, что формула (13) сохраняет свой вид при любом значении толщины пленки, хотя параметры модели — скорость релаксации ω_τ , число носителей N и их эффективная масса m^* , явно и неявно входящие в эту формулу, — зависят от толщины и, возможно, от частоты.

На рис. 1 результаты расчета коэффициента пропускания пленки Pb при $\omega_p = \omega_{p,3D} = 62000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\tau = \omega_{\tau,3D} = 550 \text{ cm}^{-1}$, $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$ сравниваются с данными эксперимента для Pb/Au/Si и Pb/Si [3].

Предполагаем, что скорость релаксации существенно отличается от принятого для расчета значения $\omega_{\tau,3D}$ при таких значениях толщины, когда частота неупругих

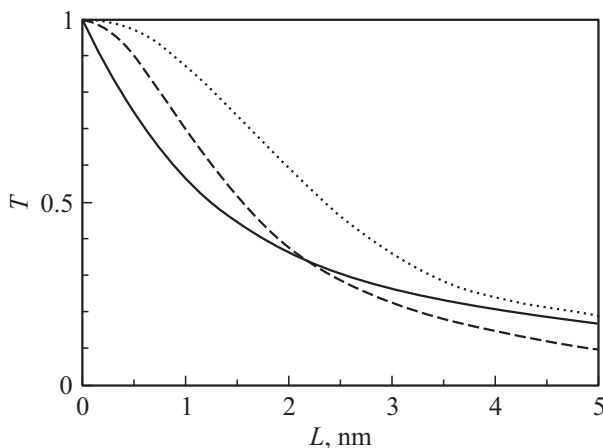


Рис. 1. Размерная зависимость коэффициента пропускания пленки Pb при $\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$: сплошная линия — расчет по формуле (13), штриховая линия — эксперимент для Pb/Au/Si, пунктирная линия — для Pb/Si [3].

столкновений носителей с поверхностями пленки сравнима по величине с 3D-значением скорости релаксации:

$$\frac{(1-p)v_F}{2L} \cong \omega_{\tau,3D},$$

где p — вероятность упругого (зеркального) отражения, v_F — скорость Ферми-носителей. „Граничная“ толщина преобладания поверхностного рассеяния

$$L_s \cong \frac{(1-p)v_F}{4\pi c \omega_{\tau,3D}}$$

при значении $\omega_{\tau,3D}$ в см^{-1} . Для $\omega_{\tau,3D} = 550 \text{ см}^{-1}$, $v_F = 1.83 \cdot 10^8 \text{ см/с}$, $p = 0.5$ получаем $L_s \approx 4 \text{ нм}$.

Сравним результаты нашего расчета с экспериментальными данными для Pb/Au/Si. На краю области изменения толщины $L = 5 \text{ нм}$ полагаем $\omega_{\tau} \approx \omega_{\tau,3D}$. Тогда расхождение результатов расчета с экспериментом для этой толщины связано с неточным значением $\Omega = \Omega_{3D} = 6035 \text{ см}^{-1}$, использованным при расчете. Расхождение устраняется, если принять $\Omega = 11000 \text{ см}^{-1}$. При естественном предположении, что $N \leq N_{3D}$ для любой толщины пленки, приходим к выводу, что при $L = 5 \text{ нм}$ величина эффективной массы носителей m^* в 1.8 раза меньше своего 3D-значения. Важно, что если допустить отсутствие изменения m^* , то расхождение между расчетом и экспериментом не может быть уменьшено ни при каком принятом для расчета значении ω_{τ} , так как $T_{\text{расч}} > T_{\text{эксп}}$, а минимум функции $T(\omega_{\tau})$ находится вблизи расчетной кривой, $T_{\text{min}} \approx 0.16$. Таким образом, факт уменьшения эффективной массы носителей при $L = 5 \text{ нм}$ по сравнению с 3D-значением можно считать установленным.

Подчеркнем, что этот факт не является отражением изменения зонной структуры однородной пленки при уменьшении толщины. Его следует рассматривать как следствие неоднородности пленки. При малой толщине

неоднородность связана с неполным покрытием подложки и/или присутствием неметаллической фракции и проявляет себя в размерной зависимости $N(L)$. После полного перехода в металлическое состояние пленка остается неоднородной из-за зернистости и пористости. Структурные особенности пленки при такой толщине в рамках используемой модели могут быть учтены лишь в форме размерной зависимости $m^*(L)$.

Точку пересечения расчетной и экспериментальной кривых при $L = 2.2 \text{ нм}$ можно использовать для получения дополнительных сведений о размерной зависимости эффективной массы. В точке пересечения выполняется условие

$$T(\Omega, \omega_{\tau}) = T(\Omega_{3D}, \omega_{\tau,3D}),$$

из которого следует соотношение

$$\Omega^2 + 2\omega_{\tau}\Omega - 9.54(\omega^2 + \omega_{\tau}^2) = 0.$$

Простой анализ зависимости $\Omega(\omega_{\tau})$, представленной этим соотношением, приводит к выводу, что при $L = 2.2 \text{ нм}$ $\Omega > \Omega_{3D}$ для любого значения $\omega_{\tau} > \omega_{\tau,3D}$. Из сделанного нами предположения $N \leq N_{3D}$ следует, что при $L = 2.2 \text{ нм}$, как и при 5 нм , величина эффективной массы носителей меньше объемного значения.

Расхождение между расчетом и экспериментом имеет разный знак при $L > 2.2 \text{ нм}$ и $L < 2.2 \text{ нм}$ (рис. 1). При большой толщине, когда $T_{\text{расч}} > T_{\text{эксп}}$, расхождение не может быть объяснено ни чем иным, кроме как уменьшением эффективной массы носителей по сравнению с 3D-значением. В области $L < 2.2 \text{ нм}$ $T_{\text{расч}} < T_{\text{эксп}}$. Поскольку фазовый переход в пленках Pb/Au/Si не происходит [3], преобладающим фактором в этой области значений L по сравнению с уменьшением N следует считать увеличение скорости релаксации из-за рассеяния носителей на поверхностях, так что удовлетворяется условие $\omega_{\tau} > \omega$. При этом $\partial R/\partial \omega_{\tau}$, и расчетная кривая оказалась ниже экспериментальной из-за заниженного значения $\omega_{\tau} = \omega_{\tau,3D}$, принятого при расчете.

Экспериментальная кривая для Pb/Si располагается выше расчетной кривой во всем интервале изменения толщины пленки (рис. 1, пунктир). Это объясняется уменьшением значения N по сравнению с N_{3D} ($\partial T/\partial N < 0$), т. е. наличием в пленке неметаллической (аморфной) фракции. Установлено [3], что переход в кристаллическую фазу начинается при средней толщине пленки 1.2–1.5 нм. Уменьшение среднего числа носителей в пленке вместе с увеличением рассеяния на поверхностях являются причиной большого расхождения между расчетом и экспериментом при такой толщине.

В работе [3] предполагалась частотная независимость скорости релаксации и плазменной частоты. Формула (13) позволяет проверить наличие частотной зависимости параметров модели. Соотношение (13) линеаризуется для переменных $X = \omega^2$ и $Y = (1/T^2 - 1)^{-1}$. Результаты соответствующего пересчета экспериментальных данных [3] показаны на рис. 2 (для $L = 4.9 \text{ нм}$ и ин-

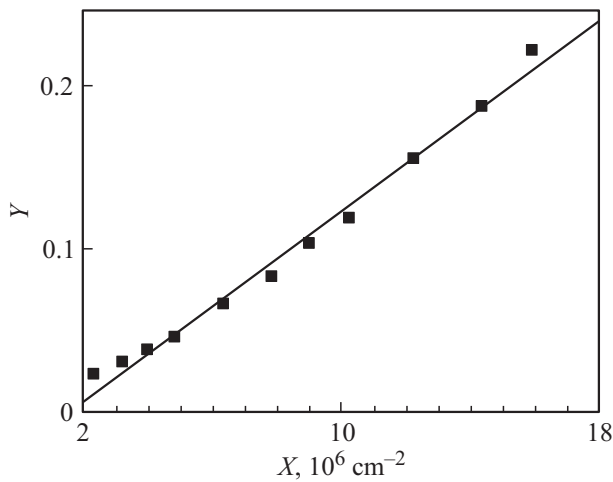


Рис. 2. Проверка частотной зависимости параметров модели Друде для пленки Pb/Au/Si ($L = 4.9 \text{ nm}$) в интервале частот $\omega = 1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ по результатам измерений [3].

тервала частот $\omega = 1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$). Представленная там зависимость заметно отличается от линейной, что свидетельствует о частотной зависимости ω_τ и/или ω_p .

Прозрачность металлических нанопленок в инфракрасной области зависит от целого ряда факторов — концентрации и эффективной массы носителей, механизмов рассеяния, частоты излучения, структуры пленки и состояния ее поверхности. Это делает непростой и неоднозначной трактовку результатов экспериментов. Напомним, что большая часть результатов работы [3] не могла быть получена без предположения о частотной независимости плазменной частоты и скорости релаксации.

Предложенный нами подход к интерпретации результатов экспериментов с использованием простой формулы (13) позволяет проследить по отдельности влияние разных факторов и получить определенную информацию о размерной и частотной зависимости параметров модели. Так, при самых общих предположениях относительно характера размерной зависимости числа носителей и скорости релаксации для пленок Pb/Au/Si толщиной 2–5 nm установлен факт заметного уменьшения эффективной массы носителей по сравнению с 3D-значением. Обнаружена частотная зависимость плазменной частоты и скорости релаксации в интервале $1000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом, предположение о частотной независимости этих величин в работе [3] может рассматриваться лишь как приближение.

Автор благодарит В.В. Погосова за плодотворное обсуждение результатов работы и сделанные замечания.

Работа проведена при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект 04313).

Список литературы

- [1] Fahsold G., Bartel A., Krauth O., Magg N., Pucci A. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 14 108.
- [2] Tu J.J., Homes C.C., Strongin M. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 017 402.
- [3] Pucci A., Kost F., Fahsold G., Jalochowski M. // Phys. Rev. B. Vol. 74. P. 125 428.
- [4] Walther M., Cooke D.G., Sherstan C., Hajar M., Freeman M.R., Hegmann F.A. // Phys. Rev. B. Vol. 76. P. 125 408.
- [5] Laman N., Grischkowsky D. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 051 105.
- [6] Brandt T., Hövel M., Gompf B., Dressel M. // Phys. Rev. B. Vol. 78. P. 205 409.
- [7] Lovrinčić, Pucci A. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 205 404.
- [8] Hövel M., Gompf B., Dressel M. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 035 402.
- [9] Hövel M., Gompf B., Dressel M. // Thin Solid Films. Vol. 519. P. 2955.
- [10] Lloyd-Hughes J., Jeon T. // J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2012. Vol. 33. P. 871.
- [11] Курбацкий В.П., Коротун А.В., Погосов В.В., Васютин Е.В. // ФТТ. 2008. Vol. 50. P. 909.
- [12] Kurbatsky V.P., Pogosov V.V. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 155 404.
- [13] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.