

07:09

## Температурные зависимости оптических свойств наночастиц алюминия

© А.В. Каленский<sup>1</sup>, А.А. Звеков<sup>2</sup><sup>1</sup> Кемеровский государственный университет, Кемерово<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово

E-mail: kriger@kemsu.ru.

*Поступило в Редакцию 27 декабря 2016 г.*

Проведен анализ спектральных зависимостей оптических свойств алюминия при различных температурах. Предложены и апробированы аппроксимирующие выражения для мнимой части диэлектрической проницаемости. Выполнен расчет коэффициента отражения при нормальном падении света и оптических свойств наночастиц с радиусом 150 nm в температурном интервале 298–933 K для практически важных длин волн. Показано, что для алюминия наблюдается нетипичное поведение оптических свойств: повышение коэффициента отражения и уменьшение коэффициента эффективности поглощения наночастиц при росте температуры, что связано с вкладом межзонных переходов в оптические свойства алюминия.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.11.44699.16642

Исследование влияния температуры на оптические свойства металлов и состоящих из них наночастиц является важной практической задачей. При получении наночастиц методом абляции металлов [1] температурная зависимость коэффициента отражения приводит к коррекции значения критической плотности энергии импульса [2]. Изменение оптических свойств пленки молибдена при лазерном воздействии вызывает уменьшение зоны абляции [3,4]. В [5] показано, что рост температуры приводит к повышению коэффициента эффективности поглощения наночастиц серебра на длине волны основной гармоники неодимового лазера, что может вызывать нелинейные оптические эффекты в поле лазерного излучения. Данные эффекты необходимо учитывать при структурировании материалов лазерным излучением [6]. В то же время экспериментальное исследование данных зависимостей представляет собой нетривиальную задачу и для большинства металлов

имеются только отрывочные сведения, которых недостаточно для непосредственного прогнозирования оптических свойств наночастиц при различных температурах. Цель работы — получить аппроксимирующие выражения для диэлектрической проницаемости алюминия при различных температурах, рассчитать температурные зависимости коэффициентов отражения металла и эффективности поглощения наночастиц алюминия.

Результаты измерения поглощения света напыленными пленками алюминия в вакууме при температурах 198, 298, 404 и 552 К, выполненные в области спектра от 0.64 до 2.5 eV в [7], приведены на рис. 1, *a* (кривые 1, 3, 5 и 7). На спектральной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(E)$  проявляется полоса с локальным максимумом в области 1.5 eV, форма которой отличается от лоренцевской [7], связанная с межзонным поглощением [8,9]. В [2,10] предложено использовать модель критических точек для описания оптических констант алюминия, но аппроксимация выполнена только в видимой области без анализа влияния температуры [10]. Возрастание  $\varepsilon_2$  при уменьшении  $E$  в области менее 1 eV связано не только с внутризонным поглощением света, но и со слабой полосой межзонного поглощения с максимумом в районе 0.5 eV. Нами использовано следующее выражение для аппроксимации зависимости  $\varepsilon_2(E)$  в области 0.64–2.5 eV:

$$\varepsilon_2(E) = A_1 E^{A_2} + A_3 E^{A_4} [1 + \exp(-A_5(E - A_6))], \quad (1)$$

где энергия кванта выражена в eV. Предложенный вид зависимости  $\varepsilon_2(E)$  определяется изменением  $\varepsilon_2$  в широком интервале с несколькими локальными экстремумами при относительно небольшом изменении аргумента. Параметры уравнения (1) вычислялись для каждой из 4 температур. После этого температурная зависимость параметров  $A$  (для  $A_3$  и  $A_5$  — обратных величин  $A$ ) аппроксимировалась квадратным трехчленом. В результате получены следующие выражения для температурных зависимостей параметров:

$$\begin{aligned} A_1 &= 25.6829 + 5.9058 \cdot T + 1.1469 \cdot T^2, \\ A_2 &= 1.2711 - 0.9069 \cdot T + 0.166 \cdot T^2, \\ A_3 &= (-2.2597 + 5.5674 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.0550 \cdot 10^{-3} \cdot T^2)^{-1}, \\ A_4 &= -9.2965 + 5.9985 \cdot T - 1.9412 \cdot T^2, \end{aligned}$$

$$A_5 = (3.3477 \cdot 10^{-2} + 3.4032 \cdot 10^{-2} \cdot T + 2.9111 \cdot 10^{-3} \cdot T^2)^{-1},$$

$$A_6 = 1.7026 - 0.2834 \cdot T + 5.6784 \cdot 10^{-2} \cdot T^2, \quad (2)$$

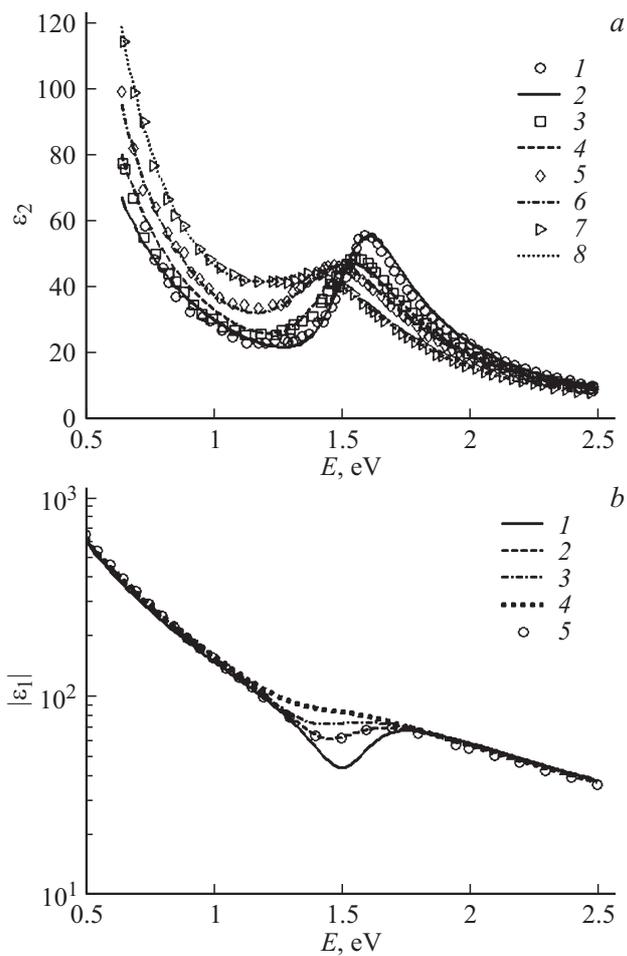
где температура нормирована на 300 К. Результаты аппроксимации с помощью выражений (1) и (2) также приведены на рис. 1, *a* (кривые 2, 4, 6, 8). Таким образом, эвристическое выражение (1) позволяет получить описание экспериментальных зависимостей с точностью, достаточной для прогнозирования оптических постоянных алюминия при промежуточных температурах. Максимальное отклонение рассчитанных значений от литературных составляет 14% (коэффициент корреляции  $> 0.99$ ). В области энергий кванта более 1.1 eV максимальное отклонение не превышает 10%. Теоретические зависимости, основанные на методе псевдопотенциала [8,9], при воспроизведении характерных особенностей экспериментальных результатов приводят к недостаточной точности их описания, особенно при повышенных температурах, где отклонение составляет 20%, являясь систематическим.

Для расчета действительной части диэлектрической проницаемости использовались соотношения Крамерса–Кронига. При этом для функции  $\varepsilon_2(E)$  использовалось выражение (1) с параметрами (2) при энергии кванта  $E \geq 0.45$  eV. В области  $E < 0.45$  eV использовалось выражение, следующее из теории Друде:

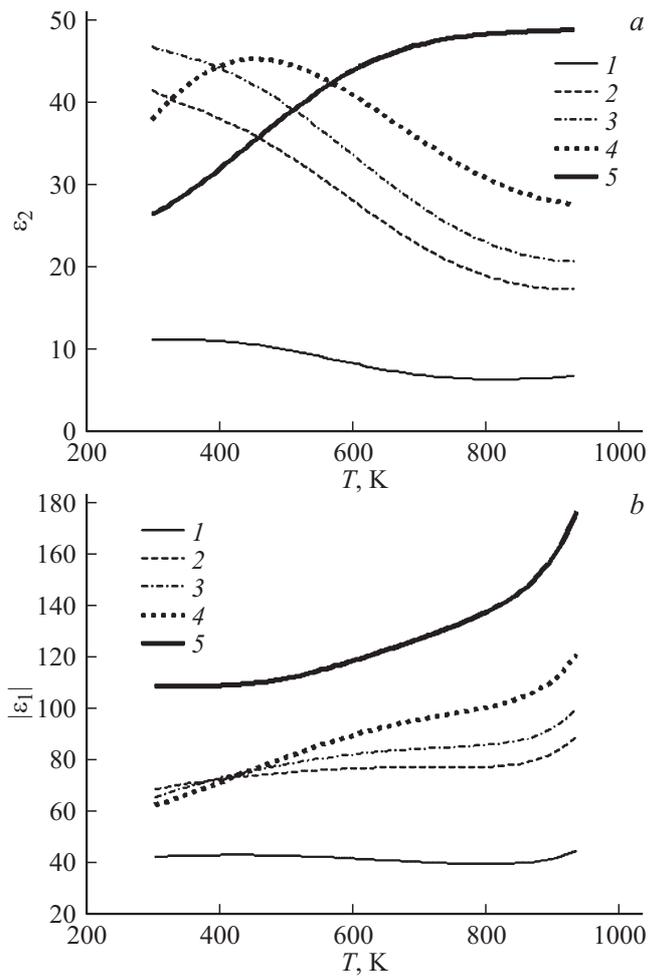
$$\varepsilon_{1D}(E) = 1 - \frac{E_p^2}{(E^2 + \Gamma^2)}, \quad \varepsilon_{2D}(E) = \frac{\Gamma E_p^2}{E(E^2 + \Gamma^2)}, \quad (3)$$

где  $E_p = \hbar \sqrt{4\pi n_e e^2 / m_e}$  — энергия плазменных колебаний,  $\Gamma = n_e e^2 (m_{eff} m_e \sigma_0)^{-1}$  — релаксационный параметр, выраженный в единицах энергии,  $e$  — заряд электрона,  $m_e$  — масса покоя электрона,  $n_e$  — объемная концентрация валентных электронов,  $m_{eff}$  — отношение эффективной массы электрона в металле к массе покоя электрона,  $\sigma_0$  — статическая проводимость.

Результаты расчетов  $\varepsilon_1(E)$  с использованием выражений (1)–(3) приведены на рис. 1, *b* по модулю при температурах 198 (1), 298 (2), 404 (3) и 552 К (4). Одновременно отображена справочная зависимость при комнатной температуре (5) [11]; выделяется локальный минимум зависимости  $\varepsilon_1(E)$  при энергии кванта около 1.5 eV, соответствующий полосе межзонного поглощения. Как и на зависимости  $\varepsilon_2(E)$ , интенсивность полосы уменьшается с ростом температуры.



**Рис. 1.** Спектральные зависимости диэлектрической проницаемости алюминия: *a* — мнимая часть при температурах 198 (1 и 2), 298 (3 и 4), 404 (5 и 6) и 552 К (7 и 8), измеренная в работе [7] (1, 3, 5, 7) и аппроксимированная выражениями (1)–(2) (2, 4, 6, 8); *b* — действительная часть, рассчитанная по соотношениям Крамерса–Кронига при температурах 198 (1), 298 (2), 404 (3) и 552 К (4), и справочная зависимость при температуре 298 К [11] (5).



**Рис. 2.** Рассчитанные температурные зависимости мнимой (*a*) и действительной (*b*) части диэлектрической проницаемости алюминия и френелевского коэффициента отражения света при нормальном падении (*c*) при энергии кванта 2.33 (1), 1.66 (2), 1.56 (3), 1.42 (4) и 1.17 eV (5).

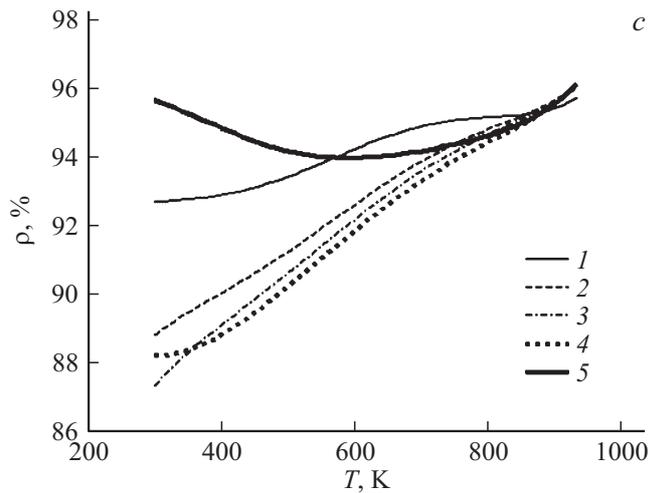


Рис. 2 (продолжение).

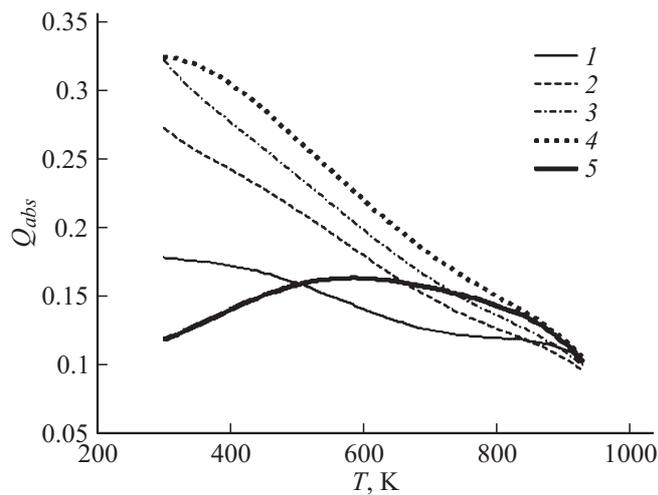
На рис. 2, *a* и *b* представлены результаты расчетов мнимой  $\varepsilon_2(T)$  и действительной  $\varepsilon_1(T)$  частей диэлектрической проницаемости алюминия по выражениям (1)–(3) при энергиях кванта электромагнитного излучения 2.33 (1), 1.66 (2), 1.56 (3), 1.42 (4) и 1.17 eV (5). Выбор энергий кванта определяется рабочими частотами современных лазеров, положением вершины и краев межзонной полосы поглощения. Действительная часть диэлектрической проницаемости при повышении температуры имеет тенденцию к уменьшению (модуль растет) при  $E$  менее 2 eV. Наибольшее уменьшение в диапазоне 298–933 K наблюдается в случае первой гармоники неодимового лазера. По мере увеличения энергии кванта разность между значениями  $\varepsilon_1$  в точке плавления и при комнатной температуре уменьшается, составляя 20.5 при  $E = 1.66$  eV. В случае второй гармоники неодимового лазера появляется небольшой локальный максимум при температуре 800 K с амплитудой  $-39.4$ , тогда как при комнатной температуре величина  $\varepsilon_1$  составляет  $-42.4$ .

Увеличение температуры приводит к росту мнимой части диэлектрической проницаемости для энергии кванта 1.17 eV и ее уменьшению при  $E = 1.56$  eV и более. На зависимости  $\varepsilon_2(T)$ , рассчитанной при

$E = 1.42 \text{ eV}$ , наблюдается локальный максимум при температуре 450 К с амплитудой 45.1. Причины появления максимума следуют из рис. 1. При увеличении температуры происходит батохромный сдвиг полосы межзонного поглощения алюминия с одновременным падением ее интенсивности. Данный сдвиг вначале приводит к росту величины  $\varepsilon_2$  при энергии кванта 1.42 eV, затем дальнейшее смещение полосы с уменьшением ее интенсивности проявляется как уменьшение  $\varepsilon_2$  до значения 27.5 в точке плавления.

На рис. 2, с представлены рассчитанные зависимости коэффициента френелевского отражения алюминия при нормальном падении света  $\rho$  от температуры. Во всех случаях, кроме энергии кванта 1.17 eV, наблюдается увеличение коэффициента отражения. Разница между значениями  $\rho$  при различных  $E$  уменьшается по мере повышения температуры так, что  $\rho$  стремится к величине  $\sim 96\%$  в точке плавления. Для основной гармоники неодимового лазера на зависимости  $\rho(T)$  наблюдается минимум при температуре 590 К.

Расчеты оптических свойств наночастиц алюминия выполнены в рамках теории Ми с учетом объемного расширения металла для наночастиц с радиусом 150 nm при комнатной температуре в вакууме по методике, описанной в [12,13] и адаптированной в [5]. Рост температуры от 298 до 933 К приводит к уменьшению коэффициента эффективности рассеяния от 1.997 до 1.887 при энергии кванта 1.17 eV. Для остальных использованных значений энергии кванта более выражена тенденция к возрастанию  $Q_{sca}$  в пределах 5%. Данный результат на качественном уровне согласуется с [5], где было выявлено слабое влияние температуры на коэффициент эффективности рассеяния света наночастицами серебра на длине волны 1060 nm. Рассчитанные температурные зависимости коэффициента эффективности поглощения наночастицы алюминия радиусом 150 nm приведены на рис. 3. В случае энергии кванта 1.17 eV видно формирование максимума  $Q_{abs}$  при 580 К, амплитуда которого составляет 0.164, превышая на 37.2% значение при комнатной температуре и на 59.3% при температуре плавления. При уменьшении радиуса наночастицы максимум сдвигается в область больших температур, наблюдаясь, например, при 620 К в случае радиуса наночастиц 50 nm. Для всех остальных значений энергии кванта при повышении температуры от комнатной до точки плавления наблюдается тенденция к уменьшению  $Q_{abs}$  по мере роста температуры, более выраженная при уменьшении  $E$ . Наблюдаемые закономерности отли-



**Рис. 3.** Рассчитанные температурные зависимости коэффициентов эффективности поглощения света с энергией кванта 2.33 (1), 1.66 (2), 1.56 (3), 1.42 (4) и 1.17 eV (5) наночастицами алюминия с радиусом 150 nm.

чаются от [5], где наблюдалось близкое к линейному увеличению  $Q_{abs}$  наночастиц серебра при росте температуры.

Необычный характер результатов расчетов заключается в том, что увеличение температуры приводит к уменьшению коэффициента эффективности поглощения. Данное поведение является аномальным для металлов, поскольку рост температуры типично приводит к увеличению скорости диссипации энергии. Это должно приводить к уменьшению  $Q_{sca}$  и росту  $Q_{abs}$  [5]. В области  $E$  порядка 1.5 eV основной вклад в оптические свойства алюминия вносит температурно-чувствительная полоса межзонного поглощения. Благодаря этому с ростом температуры  $\epsilon_2$  уменьшается при всех рассмотренных энергиях кванта, кроме 1.17 eV. При  $E = 1.17$  eV наблюдается возрастание  $\epsilon_2$ , но не настолько выраженное, как по теории Друде. Это приводит к участку возрастания  $Q_{abs}$  до температуры порядка 600 K, после чего начинается его уменьшение. С температурными зависимостями коэффициентов эффективности поглощения (рис. 3) коррелирует поведение коэффициента отражения  $\rho(T)$  (рис. 2, c).

Таким образом, проанализированы оптические свойства алюминия и получены аппроксимирующие выражения для мнимой части диэлектрической проницаемости. Показано, что коэффициент отражения металла и коэффициент эффективности поглощения наночастиц демонстрирует аномальную температурную зависимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (НИР № 3.5363.2017/8.9).

## Список литературы

- [1] Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 8. С. 45.
- [2] Marla D., Bhandarkar U.V., Joshi S.S. // J. Phys. D. 2014. V. 47. N 10. P. 105306.
- [3] Казанский Н.Л., Полетаев С.Д. // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 9. С. 1.
- [4] Волков А.В., Казанский Н.Л., Мусеев О.Ю. и др. // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 4. С. 101.
- [5] Каленский А.В., Звеков А.А., Никитин А.П. // ЖПС. 2016. Т. 83. В. 6. С. 972.
- [6] Гацкевич Е.И., Ивлев Г.Д., Малевич В.Л. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 1. С. 43.
- [7] Mathewson A.G., Myers H.P. // J. Phys. F. 1972. V. 2. N 2. P. 403.
- [8] Ashcroft N.W., Sturm K. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 6. P. 1898.
- [9] Brust D. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 4. P. 818.
- [10] Barchiesi D., Grosjes Th. // J. Nanophotonics. 2014. V. 8. N 1. P. 083097.
- [11] Palik E.D. Handbook of Optical Constants. San Diego: Academic Press Inc., 1985. V. 1. P. 405.
- [12] Ambrosio L.A. // J. Quant. Spectr. Rad. Transfer. 2016. V. 180. P. 147.
- [13] Kolwas K., Derkachova A., Shopa M. // J. Quant. Spectr. Rad. Transfer. 2009. V. 110. N 14–16. P. 1490.