

02

Влияние фотон-фононного взаимодействия на оптические свойства порошка алюминия

© А.И. Киселев, В.Г. Шевченко, А.В. Конюкова

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620108 Екатеринбург, Россия

e-mail: kis1771@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.02.2022 г.

В окончательной редакции 09.08.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

При сопоставлении моделированной и экспериментальной оптической проводимости изучена электронная структура пленки и порошка алюминия при комнатной температуре. Основное внимание уделено участку спектра оптической проводимости при энергии поглощаемых фотонов выше 1.3 eV. Предполагается, что на этом участке вид спектра оптической проводимости порошка алюминия во многом определяется процессами выделении тепла при фотон-фононном взаимодействии. Из сравнения электронных характеристик спектров пленки и порошка алюминия предположительно установлены нижние пределы запрещенной полосы оптических фононов раздела металл-оксид.

Ключевые слова: фононы, эллипсометрия, оптические свойства пленки, электронные характеристики оптических переходов.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53616.3324-22

Введение

Известно, что изучением процессов выделения тепла при фотон-фононном взаимодействии занимается фофоника — активно развивающийся раздел физики, который изучает распространение упругих колебаний в средах со сложной периодической структурой. Название этой области перекликается с электроникой и фотоникой — наукой об аккуратном, иногда даже „пофотонном“, управлении потоками света. Аналогии на этом не заканчиваются. В фофонике используются некоторые технические устройства и приемы теоретического описания, которые были позаимствованы из этих двух областей.

Отметим тот факт, что фофоника — раздел физики, занимающийся тонким управлением звуковыми, ультразвуковыми и тепловыми колебаниями в различных структурах. В отличие от акустики активную роль тут играет сама среда, через которую распространяется колебание. При этом по аналогии со спектром электромагнитных волн в спектре упругих колебаний выделяют несколько диапазонов частот: инфразвук, звук, ультразвук, гиперзвук и тепло. Упругие колебания с частотами порядка терагерца и выше относят к тепловым колебаниям. Длины волн таких колебаний приближаются к межатомным расстояниям и дискретность вещества ограничивает эту шкалу сверху.

В настоящее время удалось изготовить акустический диод — устройство, пропускающее звуковую волну только в одну сторону. При этом ответом на вопрос, каким образом заставить среду играть активную роль в управлении потоками звуковых волн, является пропускание звука через материал с регулярно чередующимися

механическими свойствами. Эта регулярность может быть как строго периодической, так и непериодической, но с модуляцией — главное, чтобы период чередования был мал. Если он сравним с длиной звуковой волны, получается фононный кристалл, который является ключевым элементом акустического диода. Очевидная область применения такого диода — предотвращение отражения излучения сонара, с помощью которого обнаруживаются подводные лодки.

В настоящее время благодаря фофонике появилась возможность изготавливать устройства, в которых одновременно удерживается акустическое и оптическое колебание. Взаимодействия между упругими колебаниями и световой волной легко настраиваются и могут быть использованы, например, для микроскопической радиоволновой диагностики упругих волн [1].

Гораздо больше трудностей доставляет попытка перенесения всех описанных выше достижений в область тепловых колебаний, т. е. для частот порядка терагерц и выше. В частности, если звуковую волну можно описать с помощью одной частоты, то тепловые фононы обычно существуют в твердом теле сразу в очень широком диапазоне частот. Это дополнительно усложняет управление ими, поскольку акустические устройства обычно оптимизированы лишь для некоторого частотного интервала.

Настоящая работа имеет цель уточнения нижнего предела частоты тепловых фононов, рождающихся при взаимодействии фотонов и оптических фононов на границе раздела оксида и металла порошка алюминия. Для существования оптических фононов требуется среда как минимум двухкомпонентная. Для поверхности раздела

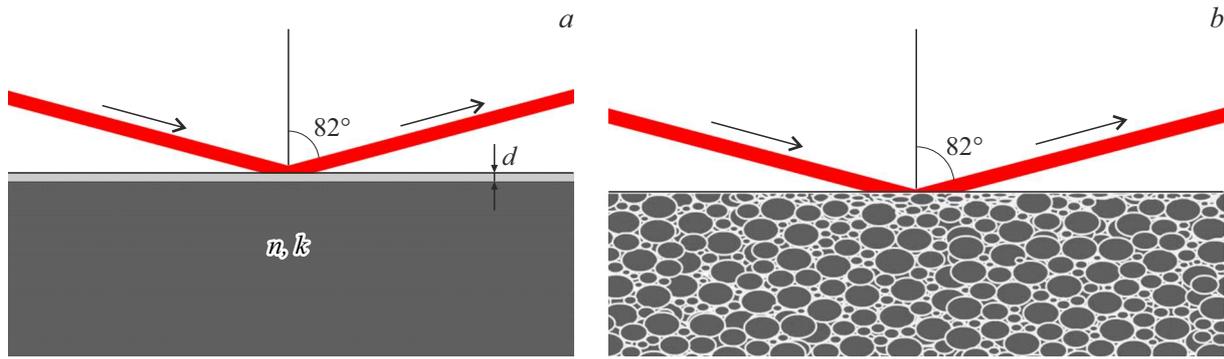


Рис. 1. Модель поверхности пленки алюминия (а) и прессованного порошка (б).

оксид–металл можно рассматривать две такие системы: ион в объеме металла–атом на поверхности и атом на поверхности–атом металла в оксиде.

Методика эксперимента

Для определения характеристик алюминия были подготовлены тонкие поликристаллические пленки путем напыления алюминия марки А000 в вакууме порядка 0.1 Па на нижнюю грань стеклянной призмы. Этот процесс осуществлялся методом вакуумного термического испарения на установке ВУП-5М с использованием вольфрамового испарителя. Толщина пленки около 1 мкм. Для исследования порошков был взят порошок АСД-4 (алюминий сферический дисперсный) с преобладающим диаметром частиц 5–10 мкм. Образцы запрессовывались в таблетки диаметром 13 мм (0.7 г порошка, давление прессования 40 кг/см²). При этом исследуемая поверхность таблетки зеркально отражала поляризованное излучение света.

Экспериментальные зависимости были получены эллипсометрическим методом Битти (эллипсометр ЛЭФ-3М, спектральный диапазон 0.4–2.5 мкм, угол падения луча света на образец $\varphi = 82^\circ$). Из эллипсометрических параметров Δ и ψ рассчитывались оптические постоянные прессованного порошка и массивного алюминия с помощью следующих уравнений:

$$n^2 - k^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \left[1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right], \quad (1)$$

$$2nk = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\psi \sin \psi}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}, \quad (2)$$

где n — показатель преломления образца, k — коэффициент поглощения, n_0 — показатель преломления внешней среды (в данном случае внешняя среда — воздух, $n_0 = 1$), Δ — относительная разность фаз для p - и s -компонент отраженной и падающей на образец электромагнитных волн, $\operatorname{tg} \psi$ — отношение их амплитуд. Погрешность измерений оптических постоянных не

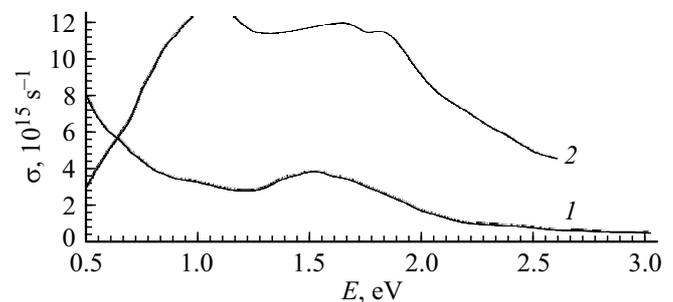


Рис. 2. Спектр оптической проводимости алюминия ($T = 298$ К): 1 — пленка алюминия, 2 — спектр прессованного порошка АСД-4.

превышала в видимом диапазоне спектра 5%, в ИК области — 8%.

Результаты и их обсуждение

Спектральная зависимость оптических постоянных n и k пленки алюминия при 298 К была получена в работе [2]. В табл. 1 приведены зависимости оптических постоянных для порошка АСД-4 в интервале энергии фотонов от 0.5 до 2.58 эВ. Данные по оптическим постоянным для порошка АСД-4 получены впервые. На рис. 1 показаны модели эллипсометрических экспериментов для поверхностей пленки и прессованного порошка алюминия. Сравнение оптических постоянных для прессованного порошка АСД-4 с полученными ранее для алюминия [3] показало, что при сравнительно близких коэффициентах поглощения значения показателя преломления порошка алюминия существенно больше. Спектры оптической проводимости σ пленки и прессованного порошка, полученные из этих оптических постоянных, представлены на рис. 2.

Определение характеристик электронных состояний, формирующих спектры оптической проводимости, производилось на основе минимизации отклонения экспериментальных спектров оптической проводимости от модельных спектров [4]. При построении модельного

Таблица 1. Спектральная зависимость оптических постоянных АСД-4 при 298 К

$\hbar\omega, \text{eV}$	n	k	$\hbar\omega, \text{eV}$	n	k	$\hbar\omega, \text{eV}$	n	k
0.50	10.14	2.48	0.95	8.39	6.28	1.88	3.74	6.57
0.52	10.20	2.68	1.03	7.64	6.72	1.94	3.36	6.45
0.54	10.34	2.86	1.13	6.75	6.90	1.97	3.13	6.47
0.56	10.30	3.12	1.24	5.77	6.73	2.00	2.96	6.40
0.59	10.34	3.35	1.27	5.62	6.73	2.07	2.64	6.25
0.62	10.25	3.50	1.55	5.10	6.25	2.14	2.37	6.24
0.65	10.30	3.66	1.59	4.95	6.32	2.21	2.17	6.13
0.69	10.27	3.87	1.63	4.82	6.36	2.30	1.93	5.96
0.73	10.09	4.47	1.68	4.69	6.33	2.38	1.76	5.81
0.78	9.84	4.92	1.72	4.47	6.32	2.48	1.55	5.50
0.83	9.67	5.38	1.77	4.21	6.40	2.58	1.41	5.32
0.89	9.23	5.73	1.82	4.05	6.52			

спектра каждый вклад процесса поглощения фотонов учитывался графически с помощью положения пика поглощения фотонов (энергии фотона $E = \Delta_j = \hbar\omega_j$), высоты пика (совпадающей с частотой плазменных колебаний ω_{pj}) и его полуширины (т.е. частоты релаксации ω_{0j}). Здесь j — номер вклада. Из правила сумм для частот плазменных колебаний оценивается статистическое среднее количества электронов z_j , принимающих участие в формировании вкладов в оптическую проводимость.

Вклады в оптическую проводимость от электронов, находящихся в различном энергетическом состоянии, аддитивны [5]. Выражение для спектра световой проводимости представим в виде

$$\sigma(\omega) = \sum_{j=0}^n \sigma_j(\omega), \tag{3}$$

где n — общее число полос внутрizonных и межзонных переходов. Индекс $j = 0$ относится к полосе электронов проводимости, а остальные — к полосам межзонных переходов. С помощью уравнения для электронов проводимости (модель Друде-Зинера):

$$\sigma_0(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{p0}^2 \omega_{00}}{\omega^2 + \omega_{00}^2} \tag{4}$$

учитывается ускорение электронов внутри полосы проводимости. Этот вклад, записанный в приближении подхода Друде, может принимать участие в формировании спектра оптической проводимости на всем исследованном диапазоне энергии фотонов.

Вклады от межзонных переходов:

$$\sigma_j(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{pj} \omega^2 \omega_{0j}}{(\omega^2 + \omega_{0j}^2)^2} \left(\frac{\omega^2 - \omega_{0j}^2}{A_j B_j} - \frac{2B_j}{A_j} + \frac{2}{\omega_j} \right), \tag{5}$$

где ω_j — положение пика межзонного перехода на кривой $\sigma(\omega)$,

$$A_j = \sqrt{z_j^2 + 4\omega^2 \omega_{0j}^2},$$

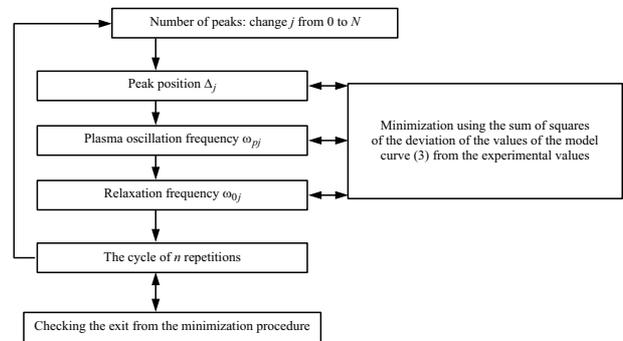


Рис. 3. Блок-схема процедуры минимизации.

$$B_j = \sqrt{(A_j + z_j)/2}, \quad z_j = \omega_j^2 - \omega^2 + \omega_{0j}^2$$

в графическом представлении имеют колоколообразный вид. При этом учитывается их асимметрия, обусловленная поверхностной дисперсией света [6].

При обработке результатов экспериментально измеренной световой проводимости первоначально вычитается классическая часть Друде-Зинера (4), определяемая вкладом от почти свободных электронов зоны проводимости. Остающиеся вклады интерпретируются с помощью нескольких аддитивных функций (5). Блок-схема варьирования параметров модельной оптической проводимости для минимизации ее отклонения от экспериментальной приведена на рис. 3. При варьировании параметров оптической проводимости для каждого значения параметра определялась сумма квадратов отклонений экспериментальной и модельной оптической проводимости для значений энергии фотона во всем экспериментальном диапазоне. В дальнейшем определялось положение минимума этих сумм, из которого и находили результирующее значение параметра. В работе [4] приведен пример пошагового выполнения такого варьирования.

Целью процедуры минимизации является определение необходимого и достаточного количества функций (5). При работе процедуры минимизации наступает этап,

Таблица 2. Электронные характеристики модельной оптической проводимости пленки и порошка алюминия при 298 К

Пленка алюминия					Порошок АСД-4, прессованный				
j	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j	j	Δ_j, eV	$\omega_{pj} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	$\omega_{0j} \cdot 10^{-15}, \text{s}^{-1}$	z_j
0	0	1.4881	0.8609	0.0116	0	0	0.0000	0.0000	0.0010
1	0.4278	7.3550	0.0984	0.2823	1	0.5950	9.8046	0.3506	0.5017
2	0.6138	2.7690	0.0897	0.0400	2	0.7317	2.0556	0.0307	0.0221
3	0.7236	1.7476	0.0683	0.0159	3	0.8144	5.1596	0.0968	0.1389
4	0.8525	1.9469	0.0612	0.0198	4	0.9143	5.0561	0.1038	0.1334
5	0.9620	1.9106	0.0300	0.0191	5	1.0057	5.4066	0.1119	0.1526
6	1.0559	1.9157	0.0443	0.0192	6	1.1025	5.5917	0.1285	0.1632
7	1.1343	1.1821	0.0179	0.0073	7	1.2300	4.0855	0.1329	0.0871
8	1.2090	1.8412	0.0169	0.0177	8	1.3243	4.4493	0.0926	0.1033
9	1.2745	1.4953	0.0189	0.0117	9	1.4145	3.4730	0.0378	0.0629
10	1.3073	1.3887	0.0159	0.0101	10	1.5061	4.1042	0.0582	0.0879
11	1.3553	2.0751	0.0119	0.0225	11	1.5970	5.4480	0.1064	0.1549
12	1.4040	2.0445	0.0262	0.0218	12	1.6800	4.5367	0.1031	0.1074
13	1.4562	2.4845	0.0308	0.0322	13	1.7972	4.9106	0.1000	0.1259
14	1.5182	2.5946	0.0293	0.0351	14	1.8597	3.6569	0.0912	0.0698
15	1.6047	2.1782	0.0306	0.0248	15	1.9438	1.5577	0.0891	0.0127
16	1.6852	1.9746	0.0324	0.0203	16	2.1642	2.6894	0.1234	0.0377

когда включение пика с номером $N + 1$ вызывает при выполнении цикла варьирования параметров модельной оптической проводимости появление отрицательных значений частоты плазменных колебаний. Это останавливает процедуру минимизации и как результат фиксируются параметры модельной оптической проводимости для N пиков.

Результаты использования процедуры минимизации для экспериментальных спектров оптической проводимости пленки алюминия и прессованного порошка, представленные в табл. 2, показали, что полоса проводимости расщеплена. Полосу проводимости в пленке алюминия представляют вклады с j равными 0 и 1, так же как и для порошка АСД-4. Распределение электронов при расщеплении полосы проводимости отражается в поведении частот плазменных колебаний. В этом случае частоты ω_{Pj} с $j = 0$ (вклад в оптическую проводимость, записанный в рамках модели Друде) минимальны или равны нулю.

Представление о расщеплении полосы проводимости ртути в жидком состоянии было введено Моттом в работе [7]. Причину существенной расходимости экспериментальных данных по электропроводности с модельными оценками подхода Друде он объяснял существенным понижением плотности состояний в области поверхности Ферми в энергетическом спектре электронов ртути. Результаты работы [8] подтвердили гипотезу Мотта о наличии псевдощели в энергетическом спектре ртути.

Характеристики электронов на полосах с j , равными 3, 4 и 5, для алюминия и для порошка относятся к поверхностным состояниям. Здесь полосы, непосредственно примыкающие к полосам проводимости, формируются межзонными переходами электронов поверхностных состояний. В работе [9] показано, что количе-

ство электронов поверхностных состояний в порошке в несколько раз больше, чем в пленке алюминия. Их влияние на плазменную частоту поверхностных состояний и формирует существенное отличие спектров оптической проводимости пленки и порошка в области 1.1 eV.

В области высоких энергий вид оптической проводимости порошка алюминия определяют характеристики предположительно фотон-фононного взаимодействия, централизованного вблизи значения энергии фотонов 1.8 eV. Для существования оптических фононов требуется среда как минимум двухкомпонентная. Для поверхности раздела оксид–металл можно рассматривать две таких системы: ион в объеме металла–атом на поверхности и атом на поверхности–атом металла в оксиде.

Выводы

Отметим тот факт, что для порошка значения частот релаксации ω_{0j} , отвечающих за ширину полосы перехода, существенно выше, чем в пленке.

Вклады в оптическую проводимость с номерами $j = 8, 9, 10$ и $j = 13$ (результаты для пленки алюминия), скорее всего, соответствуют области запрещенных полос между акустическими и оптическими фононами для двух подсистем: ион алюминия в металле–атом на поверхности и атом алюминия на поверхности–атом в оксиде. Энергетически состояния этих запрещенных полос можно определить значениями 1.25 и 1.45 eV.

Возрастание оптической проводимости отражает факт более интенсивного поглощения падающих фотонов, чья энергия передается тепловым фононам и на поверхности раздела металл-оксид происходит локальный разогрев.

Финансирование

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием АААА-А19-119031890028-0.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Maldovan. *Nature*, **503** (7475), 209 (2013).
- [2] А.И. Киселев, В.Г. Шевченко, Н.А. Попов. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **55** (2), 153 (2019). DOI: 10.1134/S0044185619020128
- [3] В.М. Золотарев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. *Оптические постоянные природных и технических сред* (Химия, Ленинград, 1981).
- [4] A.I. Kiselev, V.I. Kononenko, L.A. Akashev. *High Temp.*, **40** (1), 44 (2002). DOI: 10.1023/A:1014282131807
- [5] Н.П. Коваленко, Ю.П. Красный, С.А. Тригер. *Статистическая теория жидких металлов* (Наука, Москва, 1990).
- [6] Г.П. Мотулевич. *Оптические свойства металлов. Межмолекулярное взаимодействие* (Наука, Москва, 1971).
- [7] N. Mott. *Phil. Mag.*, **13** (125), 989 (1966).
- [8] A.I. Kiselev. *Opt. Spectrosc.*, **119** (2), 205 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X1808012X
- [9] А.И. Киселев, В.Г. Шевченко, Л.А. Акашев. 10 международн. научно-техн. конф. „Интеллектуально-информационные технологии и интеллектуальный бизнес“ (ВГУ 2019), С. 87.