

Спектры отражения и оптические постоянные тонких квазикристаллических пленок Al–Cu–Fe в инфракрасной области

© 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**

Институт спектроскопии Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

* Istituto dei Sistemi Complessi ISC,
CNR, С.Р. 10, I-00016 Monterotondo Sc. (RM), Italy

** Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

E-mail: teplov@isssph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2005 г.
В окончательной редакции 31 августа 2005 г.)

Методом ИК-отражения в средней и дальней ИК-областях исследованы оптические свойства близких по составу квазикристаллических и для сравнения кристаллических пленок системы Al–Cu–Fe. Исследовались пленки толщиной 0.1–0.3 μm на сапфировых подложках. По экспериментальным данным рассчитана комплексная диэлектрическая проницаемость пленок. Обнаружено, что если для кристаллических пленок действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, то для квазикристаллических пленок она положительна и слабо зависит от частоты, за исключением области вблизи 245 cm^{-1} . Оптическая проводимость квазикристаллических пленок характеризуется отсутствием пика Друде, имеющегося в кристаллических пленках, и наличием пика при 245 cm^{-1} , связанного, по-видимому, с возбуждением оптических фононов и отсутствующего в кристаллических пленках.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 02.434.11.2011.

PACS: 78.20.Ci, 78.66.Bz

1. Введение

Отличительной особенностью квазикристаллов является присутствие в их структуре апериодического дальнего порядка: на дифракционных картинах проявляется симметрия, несовместимая с периодичностью и поэтому „запрещенная“ в традиционной кристаллографии. Например, икосаэдрические квазикристаллы демонстрируют симметрию пятого порядка [1].

Квазикристаллы проявляют ряд свойств, не характерных для обычных металлических сплавов. Они обладают низкой теплопроводностью и высоким удельным электросопротивлением. К наиболее привлекательным свойствам квазикристаллов относятся их высокая твердость и низкий коэффициент трения, химическая стойкость и стойкость к коррозии, а также радиационная стойкость. К сожалению, массивные образцы обладают высокой хрупкостью, что ограничивает возможность их применения. В отличие от массивных образцов пленки квазикристаллов являются достаточно пластичными.

Интерес к квазикристаллическим пленкам во многом связан с перспективами их практического применения. Известна попытка использовать квазикристаллические пленки для селективных поглотителей солнечного излучения [2,3]. В то же время физические свойства квазикристаллических пленок недостаточно изучены (в частности, это касается и оптических свойств). Ранее исследования оптических свойств различных систем квазикристаллов проводились в основном на массивных

образцах. В системе Al–Cu–Fe известны исследования на ленточных образцах, приготовленных быстрой закалкой из расплава [4], или на массивных образцах, полученных сплавлением [5].

Характерной особенностью спектров является отсутствие подъема действительной части оптической проводимости квазикристаллов при понижении частоты в ИК-области — так называемого пика Друде, что свидетельствует о низкой плотности электронов на уровне Ферми или их малой подвижности.

Целью настоящей работы было исследование оптических свойств тонких квазикристаллических и для сравнения кристаллических пленок в системе Al–Cu–Fe в средней и дальней ИК-областях спектра. Для исследования использовались квазикристаллические пленки Al–Cu–Fe, методика получения, структура и морфология которых описаны в работе [6].

Представляет интерес определить наличие или отсутствие пика Друде в квазикристаллических и кристаллических (металлических) пленках Al–Cu–Fe почти одинакового состава. В квазикристаллических ленточных [4] и массивных [5] образцах Al–Cu–Fe и Al–Mn–Si [7] начиная с самых малых исследованных частот наблюдалось близкое к линейному возрастание оптической проводимости с увеличением частоты. В других квазикристаллах, однако, близкого к линейному возрастания обнаружено не было [8,9], так что его нельзя считать характерным для всех квазикристаллов. С другой стороны, возникают следующие вопросы: зависит ли это линей-

ное возрастание от способа получения квазикристалла, свойственно ли оно только массивным образцам и будет ли оно наблюдаться в пленках?

2. Экспериментальная часть

Квазикристаллическая икосаэдрическая фаза в тройной системе Al–Cu–Fe образуется при определенном соотношении компонент (в узкой области около состава $Al_{0.65}Cu_{0.23}Fe_{0.12}$). Пленочные образцы для исследований были приготовлены методом ионно-плазменного напыления с поочередным нанесением слоев компонентов и последующим вакуумным отжигом. Пленки Al–Cu–Fe икосаэдрической фазы толщиной $0.1 \mu m$ (образцы *QC1* и *QC3*) и $0.3 \mu m$ (образец *QC4*) были получены на полированных монокристаллических сапфировых подложках с ориентацией поверхности перпендикулярно оптической оси. Исследовалась также металлическая пленка β -фазы толщиной $0.1 \mu m$ кристаллического структурного типа CsCl, характерного для соединения Al(Cu,Fe) (образец *C2*). Непосредственно при вакуумном отжиге проводились измерения электросопротивления образцов, что позволяло контролировать получение качественных квазикристаллических пленок. По возрастанию сопротивления образцов и возникающему нематаллическому ходу электросопротивления можно было судить об образовании и совершенствовании квазикристаллической фазы в пленках. Кристаллический образец получался по той же технологии, но имел несколько отличный от квазикристаллических образцов состав $Al_{0.62}Cu_{0.26}Fe_{0.12}$ и после термообработки, аналогичной использованной для получения квазикристаллических пленок, в нем наблюдался слабый металлический температурный ход сопротивления. Удельное сопротивление для квазикристаллических пленок составляло $2\text{--}5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ (разброс обусловлен очень сильной чувствительностью удельного сопротивления квазикристаллических образцов к небольшим отклонениям в условиях приготовления), а для кристаллической пленки — $0.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$.

Фазовый состав пленок исследовался методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-4 на излучении $CuK\alpha$. На рис. 1 показаны рентгенограммы образцов *C2* и *QC4* в интервале углов $2\theta = 39\text{--}49^\circ$: рефлекс (110) для кристаллической β -фазы и рефлексы (18,29) и (20,32) для квазикристаллической фазы с икосаэдрической структурой соответственно. Индексы для квазикристаллического образца указаны в соответствии со схемой индексирования Кана [10].

Аналогичным образом приготовленные образцы квазикристаллических пленок предназначались для исследований методами электронной микроскопии и электронографии, в этом случае в качестве подложек использовались кристаллы NaCl. Кристаллы NaCl растворялись в воде, а пленки вылавливались на молибденовые сетки и затем отжигались вместе с пленками,

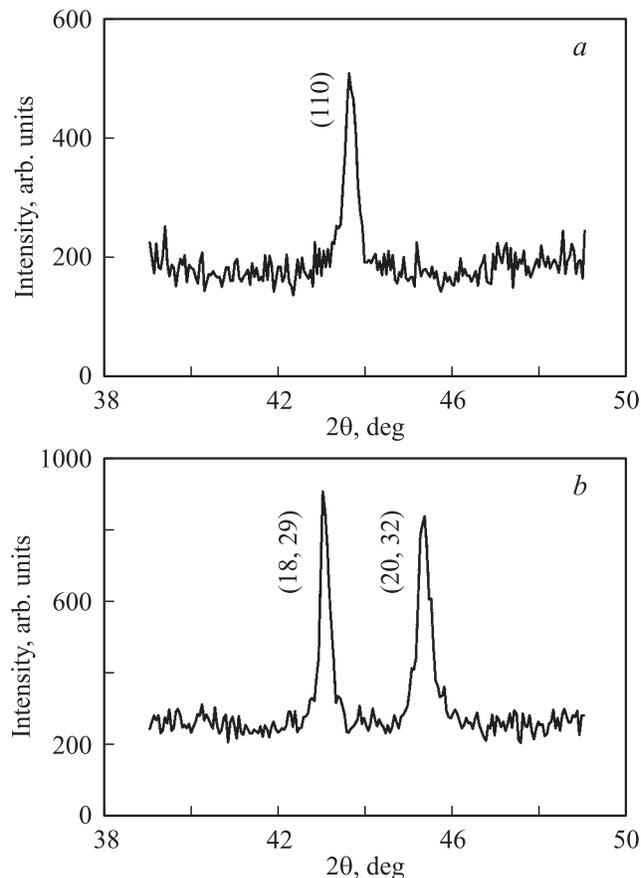


Рис. 1. Рентгенограммы образцов *C2* (а) и *QC4* (б).

напыленными на сапфировые подложки, до образования квазикристаллической фазы. Для квазикристаллических образцов получают картины электронной дифракции, соответствующие симметрии пятого, третьего и второго порядков, обычно наблюдаемые в квазикристаллах с икосаэдрической структурой.

Спектры отражения исследуемых образцов были измерены на Фурье-спектрометрах Bruker IFS66V и Bio-Rad FTS-40A в широкой области длин волн ($100\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$).

На рис. 2 показаны спектры отражения образцов *QC1*, *C2* и *QC4*. Характерной особенностью этих спектров является сильное влияние колебательного спектра подложки на отражение полупрозрачных (даже в кристаллической фазе) образцов. Действительно, для кристаллического образца *C2* на фоне общего высокого отражения наблюдаются изменения отражения в области $400\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, обусловленные частотной зависимостью оптических свойств сапфира. Для квазикристаллических пленок *QC1*, *QC3* и *QC4* этот эффект еще сильнее, но можно заметить и другие особенности, которые связаны уже со свойствами пленки. Во-первых, на рис. 2 в высокочастотной области хорошо видны интерференционные полосы, зависящие от толщины пленки.

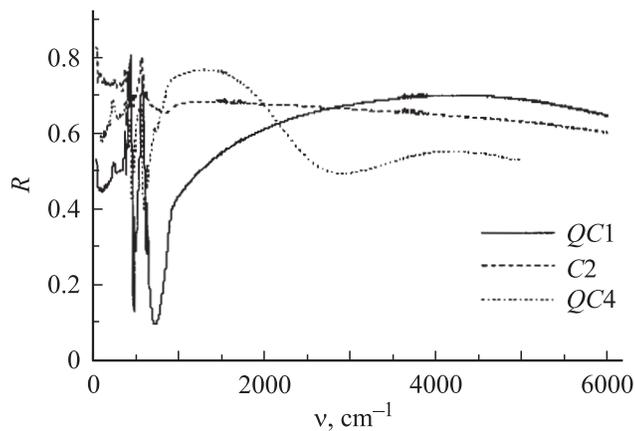


Рис. 2. Спектры отражения образцов Al-Cu-Fe QC1, C2 и QC4.

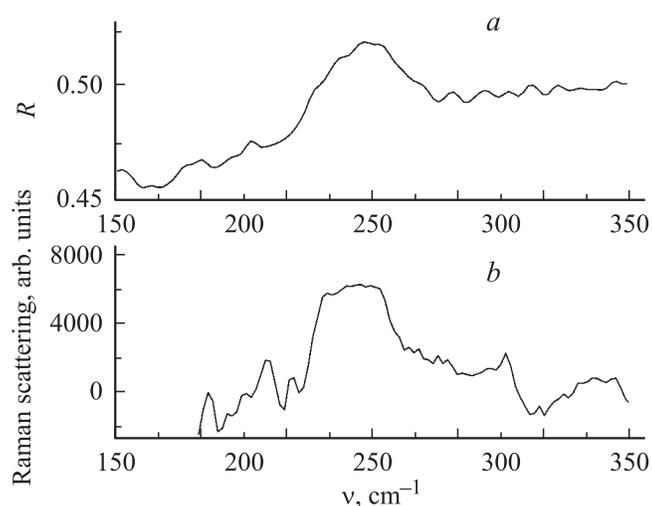


Рис. 3. Спектр отражения (a) и спектр комбинационного рассеяния света (b) для образца QC1.

Во-вторых, в низкочастотной области заметен пик при 245 cm^{-1} , соответствующий оптическим фононам икосаэдрической фазы [4]. На рис. 3, a показан низкочастотный участок спектра отражения образца QC1, а на рис. 3, b — участок спектра комбинационного рассеяния света в этом же образце. Здесь также заметен пик, связанный с возбуждением оптического фонона.

Если для ленточных [4] и массивных [5] образцов коэффициент отражения определяется комплексной диэлектрической проницаемостью образца, то для тонких пленок на подложке необходимо учитывать как отражение от границы воздух–пленка, так и отражение от границы пленка–подложка [11,12].

Был проведен расчет оптических постоянных пленок на основе спектров отражения. Для этого применялась программа SCOUT [11], позволяющая использовать экспериментальные данные по отражению, полученные в ограниченном интервале энергий фотонов. Соотношения Крамерса–Кронига не использовались. Комплекс-

ная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\nu)$ подложки на частоте ν описывалась суммой семи гармонических (лоренцевы) осцилляторов

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \sum f_i^2 / (\nu_i^2 - \nu^2 - i\gamma_i\nu), \quad (1)$$

где ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ν_i — частота лоренцевского осциллятора (фонона), f_i — сила осциллятора, γ_i — его затухание.

Комплексная диэлектрическая проницаемость металлической пленки описывалась формулой Друде

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \nu_p^2 / (-\nu^2 - i\gamma_p\nu), \quad (2)$$

где ν_p — плазменная частота, γ_p — затухание плазмона.

Для квазикристаллических пленок $\varepsilon(\nu)$ задавалась в виде

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \nu_p^2 / (-\nu^2 - i\gamma_p\nu) + f_1^2 / (\nu_1^2 - \nu^2 - i\gamma_1\nu), \quad (3)$$

при этом к плазмону добавлялся фонон с параметрами $\nu_1 = 245 \text{ cm}^{-1}$, $f_1 = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$. Полученные после подгонки значения параметров ε_{∞} , ν_p и γ_p из формул (2) и (3) приведены в таблице.

На рис. 4 показаны полученные нами частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ($\text{Re}\varepsilon$ и $\text{Im}\varepsilon$) для образцов QC1 и C2. Действительная часть диэлектрической проницаемости кристаллического образца C2, как и следовало ожидать, отрицательна. Для квазикристаллической пленки QC1 она положительна и слабо зависит от частоты. Мнимая часть диэлектрической проницаемости квазикристаллических образцов много меньше, чем для металлического образца.

На рис. 5 показаны частотные зависимости действительной части оптической проводимости σ_{opt} . Как и в случае с ленточными образцами [4], оптическая проводимость квазикристаллических пленок QC1, QC3 и QC4 имеет малую величину в области низких частот и

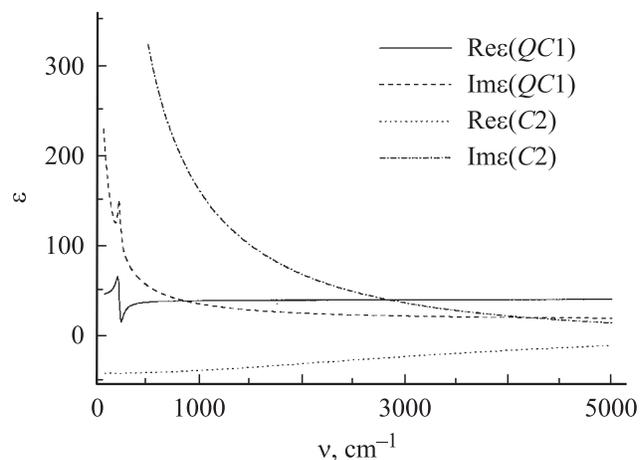


Рис. 4. Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образцов Al-Cu-Fe QC1 и C2.

Параметры плазмона в формулах (2), (3)

| Образец | Элементный состав Al _x Cu _y Fe _z | | | Толщина, μm | Reε _∞ | Imε _∞ | ν _p , cm ⁻¹ | γ _p , cm ⁻¹ |
|---------|----------------------------------------------------------------------|----|----|-------------|------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | x | y | z | | | | | |
| QC1 | 68 | 21 | 11 | 0.1 | 40.7 | 14.5 | 22 060 | 22 595 |
| C2 | 62 | 26 | 12 | 0.1 | 5 | 0 | 25 708 | 3747 |
| QC3 | 66 | 23 | 11 | 0.1 | 43.3 | 16.5 | 22 497 | 22 497 |
| QC4 | 64 | 24 | 12 | 0.3 | 34.4 | 16.2 | 23 557 | 23 957 |

линейно возрастает с частотой, за исключением области вблизи оптического фонона 245 cm⁻¹. Наклон оптической проводимости в 2.5–3 раза меньше, чем в случае массивных образцов [4,5].

Согласно [14], σ_{опт}(ω) в максимуме, имеющем место при ω = 1/τ, составляет

$$\sigma_{\max}(\omega) = \sigma_a(\pi/8)(\Delta\tau/\hbar), \quad (4)$$

где σ_a = (1/6π²)(e²G/ħ) ~ 1200 (Ω · cm)⁻¹, Δ — ширина псевдощели, τ — время релаксации, G — среднее значение модуля вектора обратной решетки, соответствующее наиболее интенсивным линиям с индексами (18,29) и (20,32). Поскольку экспериментальная зависимость σ_{опт}(ω) близка к линейной при ω ≤ 1 eV, ее наклон можно считать приближенно равным σ_a(π/8)(Δ/ħ)τ², так что различие наклонов в пленках и массивных образцах, возможно, связано с различием параметров Δ и τ.

Отметим, что параметры плазмона для образца QC4 заметно отличаются от параметров для образцов QC1 и QC3. Однако это различие может быть обусловлено недостаточной точностью определения толщины. Предположив, что параметры плазмона для образцов QC1 и QC4 близки, получаем, что толщина образца QC4 равна не 0.3 μm, а 0.26 μm.

Таким образом, в квазикристаллических пленках QC1, QC3 и QC4 по сравнению с кристаллической

пленкой C2 близкого состава наблюдается сильное понижение σ_{опт}(ω) в области очень малых частот (т.е. отсутствие пика Друде). Сравнение результатов, полученных нами на квазикристаллических пленках и массивных образцах Al–Cu–Fe [4,5], показывает, что отсутствие пика Друде и почти линейный рост оптической проводимости в низкочастотной области спектра является общим для обоих типов образцов. В [5] отмечается сходство такого поведения с поведением высокорезистивных сплавов. Существуют другие подходы. Один из них объясняет низкую статическую проводимость [13] и подавление пика Друде [14] в рамках так называемой зонно-структурной гипотезы, основанной на предположении о „взаимодействии“ псевдозоны Бриллюэна с поверхностью Ферми, благодаря чему уменьшается плотность электронных состояний на уровне Ферми, т.е. образуется псевдощель. В икосаэдрических квазикристаллах из-за высокой симметрии псевдозоны Бриллюэна имеют большое число граней [13] (при учете брэгговских плоскостей, отвечающих лишь двум самым интенсивным пикам дифрактограмм, число граней равно уже 42) и приближаются по форме к сфере, вследствие чего эффект „взаимодействия“ поверхности Ферми с гранями псевдозоны Бриллюэна усиливается многократно и приводит к ярко выраженной псевдощели [13]. В свое время Юм-Розери [15] объяснял стабильность соединений, получивших название электронных, в которых при определенном отношении числа валентных электронов на атом уровень Ферми попадает в псевдощель. Этот же механизм, согласно [16], обуславливает и стабильность квазикристаллов. Следует отметить, что для объяснения anomalously большой величины сопротивления квазикристаллов наличия псевдощели недостаточно. Другой причиной низкой проводимости квазикристаллов может быть anomalously низкая подвижность электронов в совершенном квазикристалле. Нарушение теоремы Блоха ввиду отсутствия периодичности в квазикристаллах приводит к тому, что волновые функции электронов не являются ни локализованными, ни делокализованными и убывают с расстоянием по степенному закону („критические“ волновые функции). В этом случае зависимость диффузионной длины от времени может отличаться от характерной для металлических кристаллов, а это отличие может привести к появлению плато или даже провала вместо пика Друде [17]. Другая точка зрения на

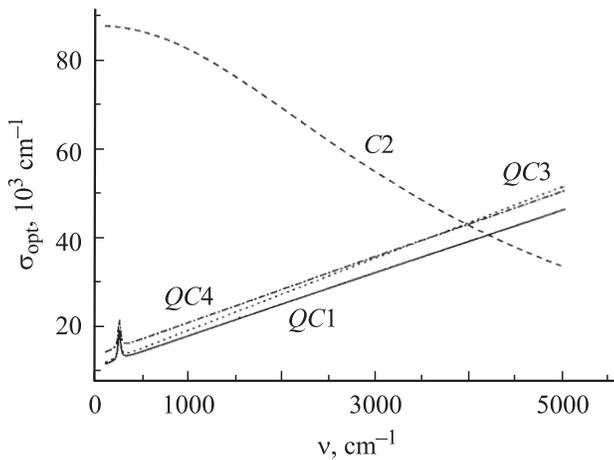


Рис. 5. Частотные зависимости оптической проводимости Al–Cu–Fe.

причины локализации опирается на модель поверхности Ферми с большим числом электронных и дырочных карманов [14] и согласуется с зонно-структурной гипотезой. В этом случае для каждого i -го кармана выполняется условие сильной локализации $k_F^i l \sim 1$ (k_F^i — радиус соответствующего кармана, l — средняя длина свободного пробега электронов). Существует и совершенно другой подход к объяснению характерных особенностей оптической проводимости квазикристаллов, базирующийся на обобщении теории Друде на случай проявления эффектов „памяти скорости“ при рассеянии электронов [18].

Рассмотрим теперь пик при 245 см^{-1} в спектре отражения, который также присутствует и в спектре комбинационного рассеяния света (рис. 3, *a* и *b*). Происхождение этого пика связано с оптическими фонами [5]. Он наблюдается на всех исследованных нами квазикристаллических пленках и отсутствует на кристаллической пленке. Этот факт антикоррелирует с существованием пика Друде, т.е. в квазикристаллических пленках имеется пик при 245 см^{-1} и отсутствует пик Друде, а в кристаллической пленке отсутствует пик при 245 см^{-1} , но имеется пик Друде. По-видимому, отсутствие пика Друде и наличие фонового пика в квазикристаллическом Al-Cu-Fe имеют одну и ту же природу и обусловлены теми же причинами, которые вызывают низкую статическую электропроводность. Вопрос о том, в какой мере на величину каждого из этих пиков влияет низкая плотность электронных состояний на уровне Ферми, обусловленная псевдощелью, а в какой — локализация электронов, остается открытым.

3. Заключение

Сравнение результатов, полученных на квазикристаллических пленках и массивных образцах Al-Cu-Fe, свидетельствует об общности особенностей оптических свойств: 1) сильно пониженная по сравнению с наблюдаемой в кристаллической пленке действительная часть оптической проводимости $\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ в области нулевой частоты и ее повышение с увеличением частоты; 2) наличие фонового пика при 245 см^{-1} . Как в пленках, так и в массивных квазикристаллических образцах Al-Cu-Fe возрастание $\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ близко к линейному в исследуемом диапазоне частот, однако для квазикристаллических пленок наклон оптической проводимости оказался значительно меньше, чем в случае массивных образцов.

Сравнение оптических свойств квазикристаллических пленок и кристаллической пленки близкого состава системы Al-Cu-Fe, выявленных в результате проведенного исследования, показало, что частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости принципиально различаются: для квазикристаллических пленок она положительна и слабо зависит от частоты, в то время как для кристаллической пленки она отрицательна. Сильное понижение $\sigma_{\text{opt}}(\omega)$ в области нулевой частоты (т.е. отсутствие пика Друде) в квазикристалли-

ческих пленках по сравнению с кристаллической сопровождается появлением в квазикристаллических пленках фонового пика при 245 см^{-1} , отсутствующего в кристаллической пленке.

Список литературы

- [1] D. Schechtmann, I. Blah, D. Gratias, J.W. Cahn. Phys. Rev. Lett. **53**, 20, 1951 (1984).
- [2] T. Eisenhammer. Thin Solid Films **270**, 1 (1995).
- [3] T. Eisenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, W. Assmann. Solar Energy Mater. Solar Cells **46**, 53 (1997).
- [4] C.C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Altounian, A. Sahnoune, J.O. Strom-Olsen. Phys. Rev. Lett. **67**, 19, 2694 (1991).
- [5] А.Ф. Прекул, Л.В. Номерованная, А.Б. Рольщиков, Н.И. Щеголихина, С.В. Ярцев. ФММ **82**, 5, 75 (1996).
- [6] Д.С. Шайтура, А.Г. Домантовский, А.А. Теплов, Е.Д. Ольшанский. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 79 (2002).
- [7] X. Wu, C.C. Homes, S.E. Burkov, T. Timusk, F.S. Pierce, S.J. Poon, S.L. Cooper, M.A. Karlov. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 5975 (1993).
- [8] D.N. Basov, F.S. Price, P. Volkov, S.J. Poon, T. Timusk. Phys. Rev. Lett. **73**, 13, 1865 (1994).
- [9] A.D. Bianchi, F. Bommeli, M.A. Chernikov, U. Gubler, L. Degiorgi, R.H. Ott. Phys. Rev. B **55**, 9, 5730 (1997).
- [10] J.W. Chan, D. Shechtman, D. Gratias. J. Mater. Res. **1**, 1, 13 (1986).
- [11] M. Krüger, S. Hilbrich, M. Thönissen, D. Scheyen, W. Theiss, H. Luth. Opt. Commun. **146**, 309 (1998).
- [12] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Наука, М. (1970). 720 с.
- [13] S.E. Burkov, T. Timusk, N.W. Ashcroft. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 9447 (1992).
- [14] S.E. Burkov, A.A. Varlamov, D.V. Livanov. Phys. Rev. B **53**, 17, 11 504 (1996).
- [15] В. Юм-Розери. Введение в физическое металловедение. Металлургия, М. (1965). 203 с.
- [16] V.G. Vaks, V.V. Kamushenko, G.D. Samolyuk. Phys. Lett. A **123**, 131 (1988).
- [17] D. Mayou. Phys. Rev. Lett. **85**, 6, 1290 (2000).
- [18] N.V. Smith. Phys. Rev. B **64**, 155 106 (2001).