

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный Научно–Исследовательский Институт черной
металлургии им. И.П. Бардина»

Вахрушев Владимир Олегович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ag/TiAlN И Ag/Al₂O₃

Специальность 01.04.07

Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

научный руководитель
канд. физ.-мат. наук,
Вайнштейн Дмитрий Львович

научный консультант
канд.тех.наук
Ковалёв Анатолий Иванович

Москва, 2021г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка новых тонкопленочных покрытий, сочетающих особые оптические, термобарьенные свойства в сочетании с высокой износостойкостью, является сложной материаловедческой задачей. Перспективная область практического использования таких покрытий достаточно широка и включает в себя антиотражающие покрытия на элементах солнечных батарей, покрытия зеркал мощных лазеров, покрытия для различных электронных устройств, защищающие их от кратковременных импульсных высокоэнергетических воздействий. Эти покрытия являются многослойными и имеют сложно организованную структуру. До настоящего времени при конструировании оптических покрытий использовали компьютерные расчёты, основанные на физических принципах взаимодействия света (электромагнитного излучения) с материалами в «объёмном» состоянии, в то время как при разработке тонких гетерофазных наноразмерных материалов необходимо учитывать изменение их физических свойств при переходе в наносостояние. Настоящая работа на примере многослойных наноламинатных покрытий предполагает изучение связи механизмов свето- и теплопередачи в условиях перехода структур в наноразмерное состояние. Постановка данного исследования является новой.

Результаты исследований, представленные в диссертации, были получены при выполнении следующих российских и международных проектов:

1. Грант РНФ № 14-12-00170 «Разработка структурно - физических основ повышения температурно-временной стабильности неравновесных аморфных и нанокристаллических металлических материалов, обладающих уникальными физико-механическими свойствами», 2014–2018 гг.

2. Грант РФФИ № 14-08-00472 «Особенности структурно-фазовых превращений в высокопрочных наноламинатных нитридных и нитридо-металлических покрытиях при интенсивном трибологическом воздействии», 2013–2015 гг.;

Цели исследования:

1. Определение закономерностей трансформации электронной структуры серебра и диэлектриков в наноразмерных многослойных покрытиях систем TiAlN/Ag и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ как функций толщины слоёв и их компоновки.
2. Определение взаимосвязи между трансформациями электронной структуры многослойных покрытий TiAlN/Ag и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ с изменением их теплопроводности и оптических свойств.

3. Развитие научных принципов конструирования тонкоплёночных многослойных покрытий TiAlN/Ag и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, использующих нелинейный оптический отклик в нанослоях Ag .

Для достижения поставленных в работе целей необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Установление зависимости между энергией возбуждения плазмонного резонанса и шириной полосы поглощения света для многослойных гетероструктур TiAlN/Ag и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ с толщиной металлических слоёв от 20 до 5 нм.
2. Исследования закономерностей переноса свободных электронов из серебра в зону проводимости диэлектриков TiAlN и Al_2O_3 (плазмон-поляритонное взаимодействие) и трансграничного электронного механизма теплообмена в исследуемых гетероструктурах.
3. Определение влияния характерных толщин в диапазоне от нескольких десятков до единиц нанометров на электронную структуру слоёв серебра и диэлектриков в исследуемых многослойных покрытиях.
4. Проведение вычислительных экспериментов для получения заданных полос пропускания и отражения выбором диэлектрика, толщины отдельных слоёв серебра и диэлектриков (TiAlN , Al_2O_3) и количества бислоёв в многослойном покрытии.

Научная новизна:

Настоящая работа на примере покрытий из многослойных гетероструктур предполагает изучение связи механизмов свето- и теплопередачи в условиях их перехода в наноразмерное состояние. Постановка данного исследования является новой. В работе разрабатываются научные и технологические предпосылки создания принципиально нового типа многофункциональных наноразмерных покрытий на основе МДМ(металл-диэлектрик-металл) систем. Во-первых, представляется всесторонний анализ вкладов в нелинейный оптический отклик Ag . Во-вторых, систематическое исследование линейных оптических свойств структур «металл-диэлектрик» с фотонной запрещенной зоной (MDPBG или МДФЗЗ), включая оптимизацию структуры для конкретного спектра пропускания. В работе получены образцы покрытий на основе наноламинатных метаматериалов с реализацией уникального сочетания широкого спектра оптических и защитных свойств.

Подходы основаны на недавно полученных фундаментальных результатах по радикальному изменению физических свойств таких покрытий на основе многослойных гетероструктур при уменьшении характерных толщин слоёв до 20 и менее нанометров.

Формирование крайне неравновесных фазово-структурных состояний в многослойных покрытиях позволяет радикально изменить электронную структуру и создать новый класс интеллектуальных планарных метаматериалов, обладающих уникальным сочетанием физико-химических и оптических характеристик. При выборе состава, структуры и архитектуры покрытий были использованы эффекты аномального снижения теплопроводности, усиления коэффициентов отражения и пропускания определенных длин волн солнечного спектра, высокой износостойкости в пленках «диэлектрик-металл», полученных методом ионно-плазменного напыления. Покрытия с этим набором функциональных свойств до настоящего времени не были созданы. Аналоги таких покрытий отсутствуют.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате систематического комплексного исследования свойств многослойных покрытий TiAlN/Ag и Al₂O₃/Ag в широком диапазоне толщин слоёв и их количества были получены следующие уникальные результаты, превосходящие текущий уровень исследований в мире:

1. Для серебра при переходе в наноструктурное состояние происходит аккумуляция валентных электронов вблизи Ферми уровня. Это затрудняет их переход с валентных уровней на уровни зоны проводимости.
2. В наноструктурном состоянии серебра при толщине пленки $D_q(\text{Ag}) \leq 23,5$ нм существенно снижается концентрация электронов проводимости, осуществляющих металлическую связь в решётке.

Данные результаты открывают принципиально новый класс функциональных покрытий для изделий, применимых в следующих областях:

- Зеркала высокоэнергетических лазеров с теплоотражающими свойствами;
- Термобарьерные покрытия аэрокосмического применения;
- Свето пропускающие фильтры с настраиваемым окном пропускания электромагнитного излучения в видимой области спектра: в работе определена архитектура светофильтрующих покрытий TiAlN/Ag и Al₂O₃/Ag, влияющих на пропускание и отражение света от ближней ИК до УФ областей

Положения, выносимые на защиту:

1. Полосы пропускания и отражения многослойных покрытий TiAlN/Ag и Al₂O₃/Ag могут быть настроены путем выбора толщины отдельных слоёв для металла и диэлектрика, количества бислоёв, а также путем выбора диэлектрика.

2. Экспериментальное обоснование и объяснение аномального уменьшения теплопроводности в многослойных покрытиях TiAlN/Ag и Al₂O₃/Ag при различных толщинах металлических слоев Ag. Плазмон-поляритонное взаимодействие является основным механизмом трансграничной теплопередачи в этих покрытиях. Уменьшение толщины слоёв в исследованных многослойных покрытиях затрудняет распространение плазмонов и фононов как в самих слоях, так и на границах раздела.
3. Влияние уменьшения толщины слоёв в металл-диэлектрических покрытиях TiAlN/Ag и Al₂O₃/Ag на реализацию квантово-размерных эффектов.

Степень достоверности и апробация результатов работы:

Автором совместно с коллегами были опубликованы 4 работы по теме диссертации в рецензируемых международных и российских научных изданиях, входящих в список ВАК [1-4]:

Материалы диссертации были доложены автором работы на международной и двух всероссийских конференциях в трёх устных докладах:

1. V.O. Vakhrushev “Investigation of the electronic and optical properties of multilayer nanolaminar metal-dielectric planar coatings based on TiAlN/Ag”, Oral, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, 2018 September 17 to 19;
 2. В.О. Вахрушев, Д.Л. Вайнштейн, А.И. Ковалев «Управление оптическими свойствами металл-диэлектрических плазмонных планарных наноструктур изменением их архитектуры на примере системы TiAlN/Ag», Устный, 13-я международная конференция «Пленки и покрытия 2017», Санкт-Петербург, Россия, 2017 Апрель 18-20;
 3. В.О.Вахрушев «Исследование влияния электронной структуры наноламинатных планарных покрытий на оптические и теплозащитные свойства на примере Al₂O₃/Ag», Устный, IX конференция молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий», Москва, Россия, 2018 Январь 30;
 4. В.О. Вахрушев, Д.Л. Вайнштейн, А.И. Ковалев «Разработка механизмов формирования особых физических свойств в наноламинатных покрытиях типа металл-диэлектрик», Металл-Экспо'19, г. Москва, 12–15 ноября 2019 г; устный
- Отдельные части представленной работы были удостоены различных наград и

премий:

1. Лауреат конкурса «Молодые учёные 2019» на Международной выставке Металл-Экспо'19. Работа на тему: «Разработка механизмов формирования особых

физических свойств в наноламинатных покрытиях типа металл-диэлектрик», Металл-Экспо'19, г. Москва, 12–15 ноября 2019 г;

2. E-MRS Fall Meeting 2018, Graduate Student Award «Investigation of the electronic and optical properties of multilayer nanolaminar metal-dielectric planar coatings based on TiAlN/Ag», Warsaw, Poland, 2018 September 17 to 19.

Соответствие диссертационной работы паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния». В работе экспериментально исследованы наноламинатные планарные многослойные металл-диэлектрические плёнки TiAlN/Ag и Al₂O₃/Ag, определены оптические характеристики, электронная и фононная структуры этих покрытий, закладывающие физические и технологические основы их создания для получения заданных свойств. Диссертационная работа соответствует пунктам 1 и 6 областей исследования, соответствующим паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»:

- 1) Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твёрдом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.
- 6) Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5-и глав, выводов, списка использованных источников из 141 наименований, изложена на 129 страницах, содержит 6 таблиц и 53 рисунка.

Основное содержание работы

В главе 1 выполнен аналитический обзор литературы о нелинейных оптических откликах металлов, металл-диэлектрических многослойных структурах, описано состояние исследований в данной области на сегодняшний момент. Рассмотрено влияние различных параметров архитектуры многослойных покрытий на спектры пропускания и отражения света от ближней УФ до ИК области спектра. Показано, что металл-диэлектрические многослойные структуры представляют большой интерес в этой области, поскольку металлы очень эффективны при отражении света на инфракрасных длинах волн и за его

пределами; в то же время на его основе можно создавать довольно эффективные тонкие фильтры, которые имеют всего лишь несколько слоёв.

В главе 2 рассмотрены методы, используемые для решения задач, поставленных в работе, которые позволяют определить критические параметры наноструктур по изменению характеристик электронной и фононной структуры материала. В качестве материалов для исследования влияния наноструктурирования на трансформацию возбуждения их электронной и фононной подсистем были использованы наноламинатные МДМ планарные покрытия TiAlN/Ag и Al₂O₃/Ag с различной архитектурой. Кроме того, в работе проведены измерения функциональных свойств материалов, таких как теплопроводность и оптическое пропускание этих покрытий с тонкими слоями серебра толщиной от 150 нм до 1 нм.

В главе 3 представлены все образцы и методы их исследования.

Тонкие покрытия из однослойного нитрида титана-алюминия (TiAlN), многослойных композитов TiAlN/Ag, Al₂O₃/Ag наносились на подложки из чистого Si, Co и Fe методом магнетронного напыления при постоянном токе.

Толщины индивидуальных слоёв варьировались в диапазоне от 1 нм до 150 нм в зависимости от времени напыления соответствующего слоя. Для всех образцов был нанесен буферный слой из 100-150 нм диэлектрика для улучшения адгезии к подложке. Методы исследования структуры, фазового состава и электронной структуры изучаемых наноматериалов

- 1) Рентгеновская дифрактометрия - исследование кристаллической структуры и фазового состава многослойных наноламинатных покрытий TiAlN/Ag, Al₂O₃/Ag методом рентгеновской дифрактометрии в режиме скользящего пучка (GIXRD)
- 2) Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия - анализ микроструктуры многослойных покрытий проводился при помощи, сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM).
- 3) Электронная спектроскопия – исследование электронной и фононной структуры МДМНП материалов.

В главе 4 рассмотрено влияние уменьшения характерных толщин слоев в нанобласти на электронные и решёточные механизмы теплопередачи в многослойных покрытиях «металл-диэлектрик» в системе TiAlN/Ag и оптические свойства.

Согласно модели Друде-Лоренца, комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ материала может быть записана как:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \omega_p^2 \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega G_j}, \quad \omega_0 = 0, \quad (1)$$

где ω_p – частота объёмного плазмона, c^{-1} ; ω – основная частота света, c^{-1} , ω_j – частота резонанса, c^{-1} , G_j – коэффициент накачки (время жизни), с

Важной характеристикой поглощения света, распространяющегося через эти пленки, является комплексный показатель преломления $N = n + ik$

Коэффициенты отражения n и экстинкции k рассчитывались как:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}}, \\ k &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}}, \end{aligned} \quad (2)$$

Коэффициент отражающей способности поверхности определяли, как:

$$R(T_e, T_p, \omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3)$$

Данные по коэффициенту отражения $n(\omega)$ могут быть представлены как функция угловой частоты плазмона ω_p суммарных скоростей рассеяния v_m , угловой частоты света ω :

$$n^2 = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v_m^2} \right)^2 + \left(\frac{v_m}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v_m^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v_m^2} \right) \quad (4)$$

ω_p - определяет объёмную плазмонную частоту материала,

$$\omega_p = \sqrt{N \cdot e^2 / \varepsilon \cdot m_{eff}}, \quad (5)$$

где N , ε и m_{eff} - плотность, диэлектрическая проницаемость и эффективная масса электронов проводимости соответственно.

Влияние ионной решетки на электроны проводимости может быть учтено с использованием эффективной массы электронов m_{eff} вместо m_e . Для Ag $N = 5,76 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$; $m_{eff} = m + / m_e = 0,96$. Согласно модели Друде-Лоренца, показатель преломления зависит от частоты плазмонов.

Установленные в работе зависимости физические характеристики плазмонных возмущений от толщины нанослоев слоев металла и диэлектрика в конкретных МДМ многослойных покрытиях позволили рассчитать их архитектуру с оптимальными характеристиками пропускания и отражения видимого света. Для восстановления оптических постоянных после получения спектров отражения света использовалась модели

Друде-Лоренца (DL) и метод переноса матриц (TMM). Такая подгонка основана на алгоритме Левенберга-Марквардта для процедуры поиска наилучшего решения.

Спектроскопия плазменных потерь и плазменная микроскопия позволила измерить характерные энергии потерь плазмонов и особенности их распространения в многослойных покрытиях. Интенсивность, энергия и глубина проникновения плазмонов на границе раздела между плазмонами и поляритонами изучались методом сканирующей спектроскопии потерь энергии отражённых электронов. Энергии пиков плазмонов и их расположение сильно зависят от толщины слоёв серебра в нано композите. Установлено, что толщина слоёв серебра влияет на пространственное распределение плазменных возбуждений. Положения краёв спектральных профилей отражения на длинных и коротких волнах коррелируют с энергиями плазмонов и особенностями их пространственного распределения. Плазменный резонанс и аномально низкая теплопроводность наблюдаются в метаматериале с толщиной слоя Ag ниже 23 нм. Результаты подчёркивают важную роль физических механизмов теплообмена между фазами металл-диэлектрик (MD) и диэлектрик-металл (DM). Установлена асимметрия плазмон-поляритонных взаимодействий на верхней и нижней границах слоя Ag в диэлектрическом окружении и асимметрия распространения продольных (LA) и поперечных (TA) фононов через границы раздела. Многослойное наноламинатное покрытие на основе нитрида и серебра (TiAl)N/Ag может найти применение в разработке оптических фильтров и устройств преобразования фотоэлектрической энергии.

Для этого пришлось экспериментально изучить, как наноструктурирование влияет на частоты и пространственное распределение возбужденных плазмонов.

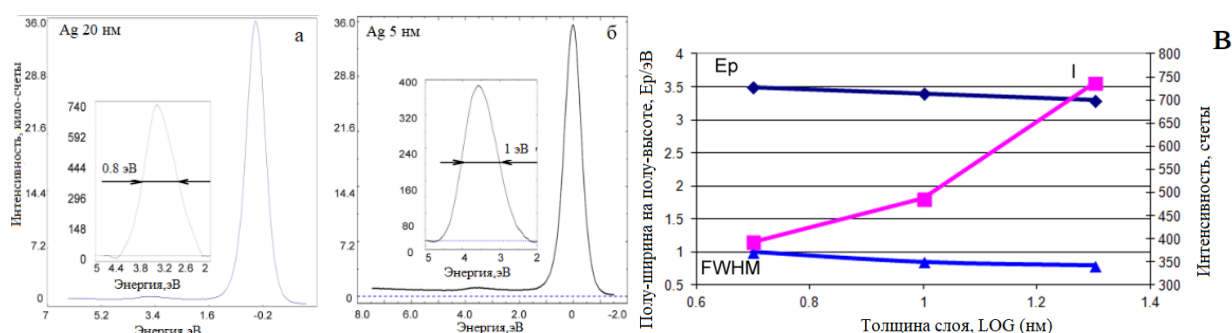


Рисунок 1. Спектры потери энергии электронов (EELS) слоёв Ag в многослойных покрытиях Ag/TiAlN 20/20 (а) и 5/10 (б); зависимость параметров поверхностного плазмона: энергии E_p , полуширины (FWHM), интенсивности I от толщины слоёв Ag (5, 10, 20 нм) (в)

Частота плазмонов возрастает, а их интенсивность ослабевает с утонением слоя Ag. Этот факт парадоксален, потому что уменьшение интенсивностей плазмонов из-за

уменьшения плотности электронов проводимости должно сопровождаться уменьшением частоты (то есть энергии) плазмонов согласно формуле (5). Взаимодействие проводящих 5s и 4d электронов серебра с ионным остовом изменяет число свободных электронов и, как следствие, диэлектрическую функцию $\varepsilon_d(\omega)$. В присутствии d-электронов, характеризующихся зависящей от частоты диэлектрической функцией $\varepsilon_d(\omega)$, теоретически рассчитанная энергия поверхностного плазмонного d-экранирования в слое Ag зависит от объёмной энергии плазмонов ω_p как

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_d(\omega_s)}} = 3.62 \text{ eV} \quad (6)$$

Энергии плазмонов 3,50 эВ, 3,40 эВ и 3,30 эВ соответствовали толщинам слоёв Ag 5 нм, 10 нм и 20 нм соответственно. Энергия плазмона имела большую величину в более тонких нанослоях из-за трансформаций электронной структуры в нанобласти. Плазмоны возбуждаются в системе электронов проводимости. В случае серебра, для которого s- и d-зоны перекрываются на уровне Ферми, концентрация электронов проводимости зависит от плотности состояний выше уровня Ферми. При утонении нанослоёв серебра наблюдается рост плотности состояний электронов Ag 5s, что и является причиной увеличения энергии плазмона. Увеличенная энергия связи плазмона с ионным остовом (локализованными 5s-электронами) обеспечивает его большую энергию возбуждения, как это наблюдается при уменьшении толщины слоя Ag в нанометровом диапазоне. Этот четко определённый сдвиг плазмонного пика к более высокой частоте (энергии) также называют «синим сдвигом».

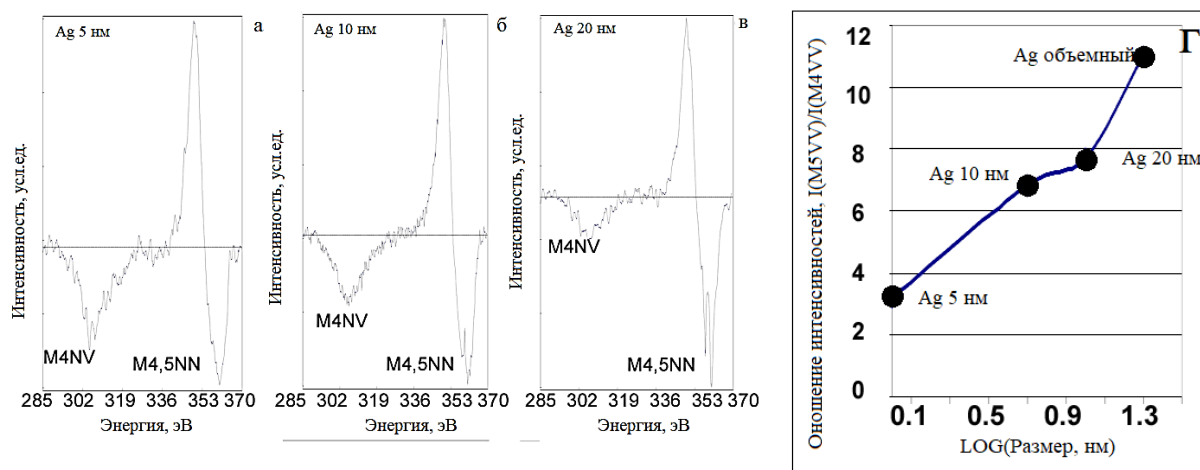


Рисунок 2. а – в — Оже-спектры слоя Ag в многослойных покрытиях Ag/TiAlN; г — зависимость отношения $I_{Ag\ M4,5NN}/I_{Ag\ M4NV}$ от толщины слоя Ag и для объёмного стандарта Ag (г)

На рисунке 1 (в) показана хорошая корреляция между интенсивностью плазмонов, частотой плазмонов, полушириной (FWHM) линии плазмонных колебаний и толщиной

нанослоёв Ag. Уменьшение толщины увеличивает полуширину плазмонного пика. Наблюдаемое уширение плазмонных линий означает рост времени жизни плазмона и, следовательно, длины его свободного пробега. Время жизни плазмона τ , обусловлено его адсорбцией электронами, переходящими из одной зоны в другую.

Электромагнитное поле плазмонных колебаний проникает в диэлектрик через границу раздела на некоторую глубину и инициирует там коллективные колебания электронов. Этот эффект известен как плазмон-поляритонное взаимодействие. Плазмоны возбуждаются в слое Ag 20 нм и проникают через границу раздела слоёв в TiAlN на расстояние до 8.0 нм от границы раздела.

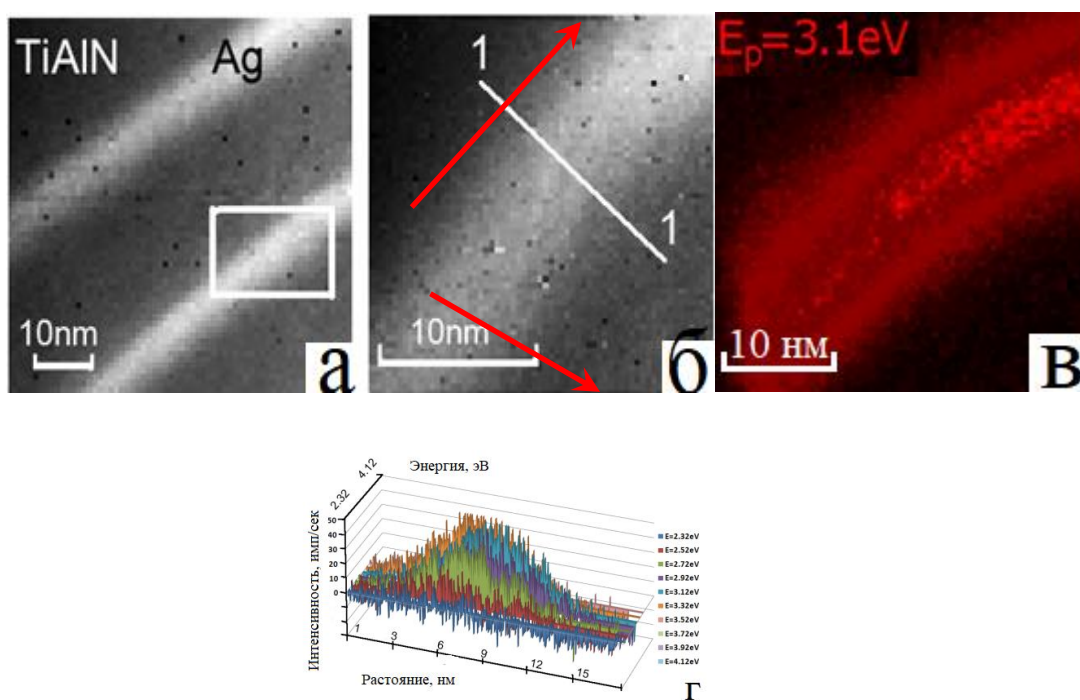


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение травленного под углом 14° покрытия 10/20 Ag/TiAlN: а, б — изображения в упруго рассеянных электронах; в — карта распределения интенсивности плазмонных возбуждений в серебре при энергии 3.1 эВ; г — распределение интенсивностей плазмонных возбуждений по линии 1-1 для набора плазмонных энергий.

В середине слоя серебра образуются «запрещённые зоны» с низкой интенсивностью плазмона. При этом наиболее интенсивный резонанс наблюдается в центре слоя, умеренный резонанс — по границам металл-диэлектрик. Расщепление электронных состояний означает увеличение квантовых размерных эффектов, управляющих перестройкой электронной структуры в нанослоях металлов. Таким образом, плазмоны с энергиями 2,5-2,7 эВ локализуются внутри металлического слоя, образуя запрещённые зоны. Плазмоны с более высокими энергиями генерируют электромагнитное поле, которое

проникает в диэлектрик. Зона плазмон-поляритонных взаимодействий на границе нитрида уменьшается с 8,0 до 4,0 нм, при уменьшении толщины слоя Ag с 20,0 до 5,0 нм.

Представленные результаты по плазмонным потерям, измеренные методами электронной спектроскопии и восстановленные по оптическим данным, находятся в идеальном согласии.

Особенности электронной структуры, электронных и фоновых колебаний в многослойных наноламинатных покрытиях Ag/TiAlN.

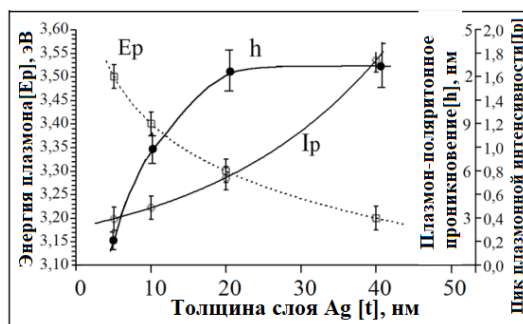


Рисунок 4. Влияние толщины слоя Ag на энергию плазмонного пика – E_p , интенсивность I_p и глубину проникновения плазмон-поляритона h на границе металл/диэлектрик. (Электронная спектроскопия характеристических потерь энергии).

Как видно на Рисунке 4, глубина трансграничного проникновения плазмон-поляритонного взаимодействия увеличивается при уменьшении энергии плазмона по мере того, как слой Ag становится толще. Низкоэнергетические плазмоны при 3,45 и 3,25 эВ имеют меньшую возможность индукции горячих носителей и термализации на нанометровых расстояниях. SPP-взаимодействия могут быть результатом возбуждения слабосвязанных электронов в диэлектрике или металле.

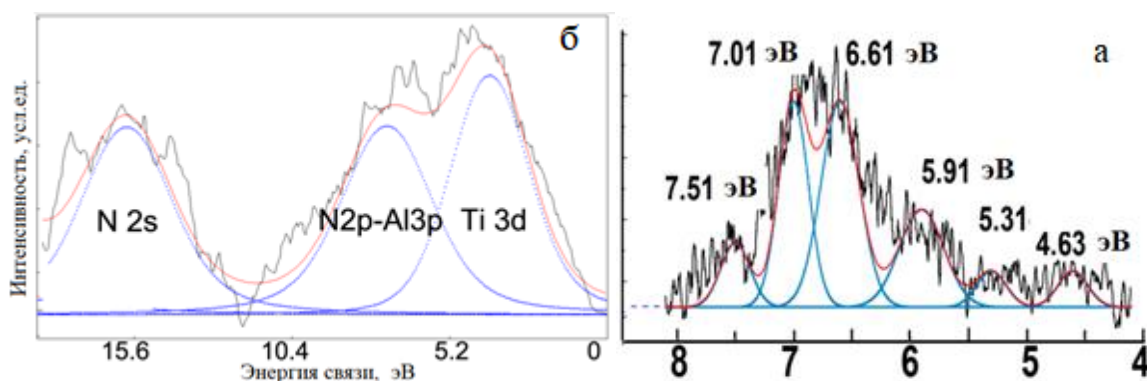


Рисунок 5. Межзонные переходы, возбуждаемые в слое TiAlN 20 нм, полученные методом СПЭЭВ (HREELS) (а), и РФЭС-спектр валентной зоны TiAlN (б).

На рисунке 5(а) показан спектр межзонных переходов СПЭЭ в слое TiAlN 20 нм. Из этих данных можно сделать вывод, что минимальная энергия межзонных переходов электронов между валентной и зоной проводимости составляет 4,63 эВ, что соответствует

ширине запрещённой зоны TiAlN. Ширина запрещённой зоны в слоях TiAlN толщиной 100 нм находилась в диапазоне 3,9-5,1 эВ. Полученные нами данные находятся в хорошем соответствии с известными для более толстых слоёв нитрида титана-алюминия. Можно полагать, что эти 3d электроны могут участвовать в трансграничном взаимодействии SPP.

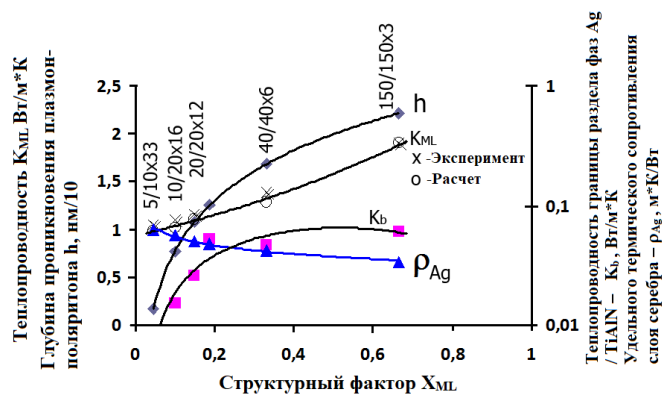
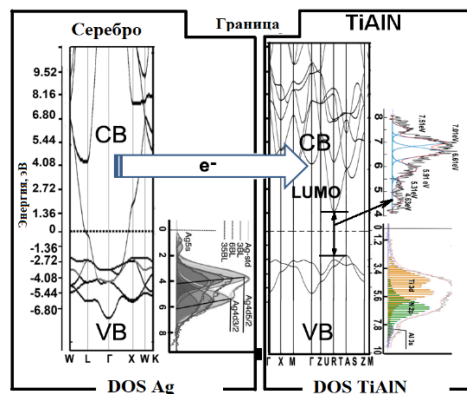


Рисунок 6. Схема возбуждения ППП (SPP) на границе Ag - TiAlN; многослойного покрытия – K_{ML} , границы Межзонные переходы и ширина запрещённой зоны TiAlN были получены экспериментально (см. Рис. 7).

Рисунок 7. Зависимость теплопроводности K_{ML} , границы раздела фаз Ag/TiAlN – K_b , удельного термического сопротивления слоя серебра – ρ_{Ag} и глубины проникновения плазмон-поляритона – h от структурного фактора X_{ML} .

Локализованное электромагнитное поле в слое серебра может возбуждать коллективные колебания свободных электронов в диэлектрике.

Трансграничное взаимодействие «плазмон-поляритон» может повлиять на проникновение тепла от металла в диэлектрик. Тепловые барьерные покрытия со свойствами МДМ будут зависеть от величины энергии накачки для переходных металлических проводящих электронов в диэлектрике, чтобы преодолеть энергетический барьер запрещённой зоны диэлектрика. Эти электроны возвращаются обратно в металлический слой, увеличивая рассеяние энергии на границе раздела.

Более тонкие металлические слои вызывают меньшее затухание плазмонных колебаний и, следовательно, уменьшают эффективную глубину плазмон-поляритонного взаимодействия.

Кривые для R_b и h представляют зависимость теплопроводности границы раздела и глубины проникновения плазмон-поляритонов, соответственно, в зависимости от дисперсности структуры в нанодиапазоне. Уменьшение глубины проникновения плазмон-поляритона (h) сопровождается уменьшением теплопроводности границ раздела металл-диэлектрик (K_b). Сжатие области вблизи границы раздела металл-диэлектрик, где наблюдается перенос энергии плазмон-поляритон, заметно снижает вероятность

теплопроводности. Другими словами, термический перенос на границах раздела зависит от интенсивности плазмон-поляритонного взаимодействия. Это взаимодействие реализуется путём возбуждения проводящих электронов Ag, их распространением в валентной зоне TiAlN (B3) в электромагнитном поле, создаваемом плазмонами в слоях Ag. По сути, этот перенос электронного возбуждения в диэлектрике аналогичен туннельному эффекту, который играет важную роль в теплопередаче для металл-диэлектрических нанокомпозитов.

Глава 5 посвящена влиянию наноструктурирования на электронные и решеточные механизмы теплопереноса и оптические свойства многослойной МДМ системы Ag/Al₂O₃.

Ранее было установлено аномальное снижение теплопроводности в наноламинатных МДМ покрытиях на основе Ag/TiAlN и поняты физические механизмы этого явления. Представляло большой интерес изучить влияние диэлектрического окружения металлических нанослоёв серебра на свойства таких многослойных объектов. С этой целью планировалось изучить электронную структуру наноламинатных многослойных покрытий системы Ag/Al₂O₃. При этом значительное внимание было направлено на исследование плазмон-поляритонного механизма переноса энергии через границы раздела оксид-металл и металл-оксид.

Влияние плазмонной структуры многослойных металл-диэлектрик металлических покрытий на отражение света в системе Ag/Al₂O₃.

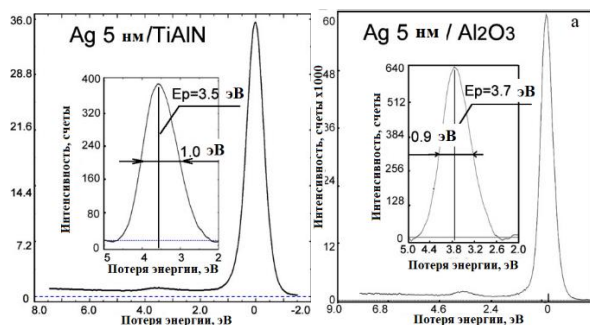


Рисунок 8. Спектры потерь энергии электронов (EELS) для слоёв Ag толщиной 5 нм в различном диэлектрическом окружении 20 нм Al₂O₃ (a) и 24 нм TiAlN (б).

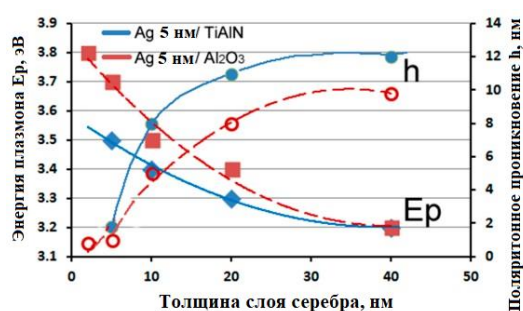


Рисунок 9. Зависимость энергии плазмонных пиков E_p и глубины плазмон-поляритонного проникновения через границу металл/диэлектрик h_{SPR} от толщины нанослоя серебра.

Многие процессы потерь энергии электронами контролируют полуширину линии плазмонных возбуждений (FWHM). Полуширина линии связана с временем жизни (распространения) возбужденных плазмонных колебаний. В частности, взаимодействие

плазмон-поляритон на межфазной границе вносит значительный вклад в полуширину плазмонного пика. Наблюдаемое расширение линий потерь энергии в слоях серебра в окружении TiAlN по сравнению с окружением Al_2O_3 означает рост времени жизни плазмона и, следовательно, его длины свободного пробега. Время жизни плазмона τ обусловлено его адсорбцией электроном, переходящим из одной зоны в другую.

Энергии возбужденного плазмона ощутимы в более тонких нанослоях благодаря преобразованиям электронной структуры. Рост плотности состояний (DOS) электронов Ag 5s является наиболее вероятной причиной увеличения энергии плазмона при утонении нанослоев металла. Увеличенная энергия связи электронов с ионным ядром (локализация 5s - электронов) обеспечивает большую энергию возбуждения плазмонных колебаний. Диэлектрическая среда вокруг слоёв серебра оказывает существенное влияние на глубину трансграничного проникновения плазмона из металла в диэлектрик и на энергию плазмонного резонанса. Наблюдаемый нами эффект отчасти обусловлен различием диэлектрических свойств (ϵ_d) Al_2O_3 и TiAlN. Диэлектрическая проницаемость Al_2O_3 в три раза выше по сравнению с TiAlN. Эти наноразмерные особенности плазмонного резонанса могут напрямую влиять на оптические свойства (отражение, пропускание, поглощение) планарных метаматериалов.

Для каждого спектра с наилучшими характеристиками фильтрующих свойств материала определено положение характерных точек A1, A2 и A3 (рисунок 10-а). Точка A1 соответствовала минимуму полосы пропускания, точки A2 и A3 выбрали на половине высоты границ окна пропускания.

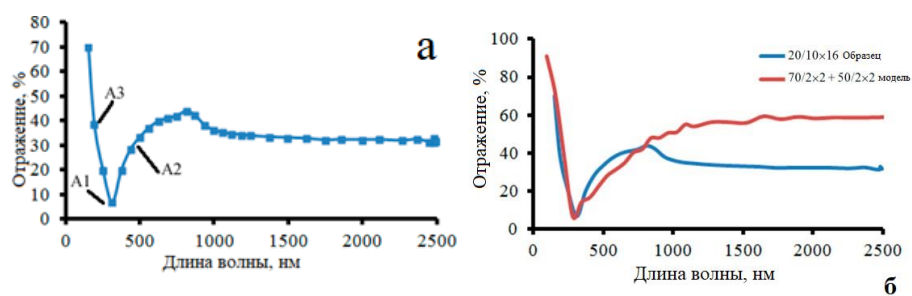


Рисунок 10. а — выбор характерных точек на спектрах отражения образца № 5 (2 бислоя); б — сравнение экспериментального и оптимизированного спектров отражения после компьютерного моделирования.

Корреляционный анализ установил зависимость положения этих точек от количества бислоёв, толщины отдельных слоёв металла и диэлектрика, а также других параметров архитектуры покрытия МДМ (как показано в таблице 1). Пары переменных

с положительными значениями коэффициентов корреляции Пирсона (r) ниже 0,050 имеют тенденцию к увеличению обеих переменных. Для пары с отрицательной корреляцией и значениями r ниже 0,050 по величине одна переменная имеет тенденцию к уменьшению, а другая - к увеличению. Для пар со значениями r , превышающими 0,050, между этими двумя переменными нет существенной связи.

Таблица 1. Соотношение спектров отражения, характеристик плазмонного резонанса и архитектурных параметров многослойных металл - диэлектрических покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ag}$.

	Точка A2, нм	Точка A2, нм	Минимальное отражение, %	Толщина слоя Al_2O_3 , нм (Запрещённая зона)	Толщина слоя Ag, нм (ω_p)	Толщина бислоя, нм	Общая толщина, нм (Время затухания τ)	Количество бислоев
Точка A1, нм	0.0359	0.181	0.136	0.0333	0.766	0.0998	0.0892	0.0126
Точка A2, нм	–	0.766	0.233	0.0139	0.253	0.306	0.542	0.442
Точка A3, нм	–	–	0.852	0.34	0.0126	0.0547	0.402	0.0023
Минимальное отражение, %	–	–	–	0.527	0.157	0.157	0.0203	0.783

Корреляция Пирсона показывает, что точка A3 обратно зависит от взаимодействия «плазмон-поляритон», A1 прямо зависит от толщины покрытия, а A2 прямо зависит от толщины слоя и ширины запрещённой зоны диэлектрика.

С учетом полученных данных смоделированы спектры отражения многослойного плазмонного метаматериала в зависимости от толщины слоёв Ag, Al_2O_3 и числа бислоев. Ранее рассчитанные оптические константы для двухслойного покрытия $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и корреляционные зависимости использовались для моделирования спектров отражения покрытий с различной архитектурой. Этот процесс был повторён несколько раз. Обнаружено, что для оптимизации экспериментально наблюдаемых спектров отражения планарных покрытий $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ необходимо примерно пять итераций реализации геометрии. Пример расчётных и экспериментальных спектров представлен на рисунке 10 (б). Показано, что, изменяя архитектуру сложноорганизованного МДМ тонкопленочного покрытия и используя полученные закономерности влияния наноструктурирования на электронную и плазмонную структуру можно настраивать окно пропускания в видимой части спектра.

Эти покрытия на основе $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ помимо регулируемых оптических характеристик обладают хорошими теплозащитными свойствами. На рисунке 11 представлена зависимость теплопроводности объема и границ раздела от толщины бислоев в покрытии на основе $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

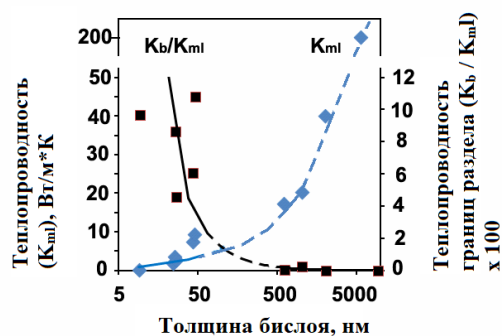


Рисунок 11. Влияние толщины бислоя $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на коэффициенты теплопроводности многослойных покрытий (K_{ml}) и относительную теплопроводность границ раздела (K_b/K_{ml}).

Теплопроводность возрастает до $\sim 10 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при увеличении толщины бислоя от $\sim 5 \text{ нм}$ до приблизительно 45 нм при толщине слоя серебра 2 и 5 нм.

Видно, что границы вносят существенный вклад в теплопередачу только в наноламинатных металл-диэлектрических структурах с бислоями толщиной менее 150 нм. Эта тенденция подтверждает гипотезу о том, что роль границ становится все более значимой для материалов, уменьшающихся в наноразмерных масштабах. Теплоотдача на границе раздела в толстых многослойных покрытиях значительно меньше по сравнению с теплопроводностью объема.

Это поведение гетерофазного многослойного покрытия обусловлено тонкими особенностями изменения электронной и решеточной подсистем при изменении количества и толщины слоев.

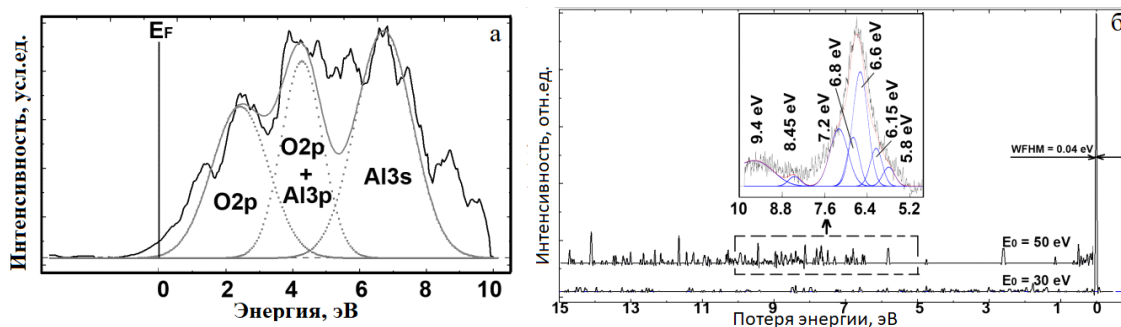


Рисунок 12. Тонкая структура валентной зоны слоя Al_2O_3 с толщиной 170 нм, полученной по спектрам РФЭС (а) и межзонных переходов, возбуждаемых пучком первичных электронов с энергиями 30 и 50 эВ (б). Ширина на полувысоте пика обратно рассеянных электронов составляет 40 мэВ. Точечные линии отображают выделенные компоненты сложного спектра валентных электронов и межзонных переходов.

Верхние валентные уровни соответствуют несвязанным состояниям О 2р, а нижняя часть представляет собой связанное состояние О 2р, смешанное с Al 3р-электронами.

Компонент валентной зоны с максимальной энергией связи соответствует Al 3s-орбиталям. Высокая локализация связей O 2p - Al 3p и малая концентрация электронов вблизи уровня Ферми являются решающими факторами, определяющими тепловые свойства.

Спектры HREEL от 170 нм слоя оксида алюминия при энергиях первичных электронов 30,0 и 50,0 эВ показаны на рисунке 12 (б). Отметим, что заметное возбуждение межзонных электронных переходов может быть обнаружено при энергиях первичных электронов свыше 30 эВ. Электроны O 2p и Al 3p образуют сильные ковалентные связи, локализуемые вдали от уровня Ферми. Это объясняет большой потенциал их возбуждения для переходов из валентной зоны в зону проводимости. Межзонные электронные переходы в диапазоне 5,0 - 10,0 эВ при энергии источника электронов 50,0 эВ показаны в виде вставки на рисунке 12 (б). Схематическое представление межзонных электронных переходов через запрещенную зону в Al₂O₃ при внешнем возбуждении показано на рисунке 13. Широкий пик А соответствует переходам вдоль направления симметрии Г в обратной решётке. Пики В появляются в результате переходов валентных электронов O 2p в зону проводимости в направлениях X и М.

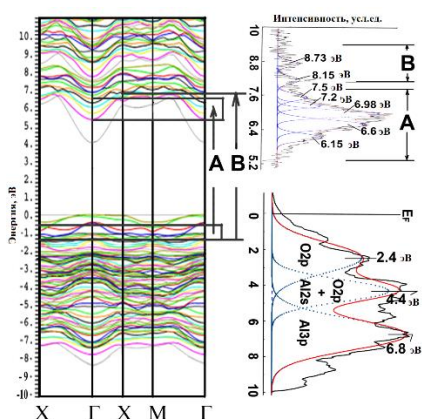


Рисунок 13. Интерпретация тонкой структуры СПЭЭВР. Расчетное значение плотности занятых энергетических состояний для Al₂O₃ слева; валентная зона (внизу справа) и спектр потерь энергии (вверху справа) для 20 нм слоя Al₂O₃.

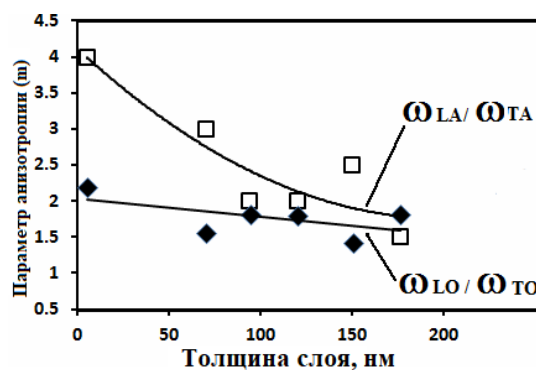


Рисунок 14. Зависимость параметров анизотропии распространения фононов (m_A, m_O) от толщины слоёв Al₂O₃.

На рисунке 13 показано, что энергии межзонных переходов уменьшаются в направлениях X и М и увеличиваются вдоль направления Г при утонении слоёв Al₂O₃ от 170 нм до 10 нм. Таким образом, ширина запрещённой зоны выравнивается в слоях оксида алюминия при уменьшении их толщины от уровня менее 50 нм. Полуширина пика HREELS, характеризующего межзонный переход в направлении Г, составляет 0,80 эВ. Эта относительно большая ширина линии А СПЭЭВР указывает на то, что существует хорошая

подвижность для электронов, если они только могут перепрыгнуть через широкую запрещённую зону.

Анизотропия акустических мод заметно возрастает в слоях диэлектрика тоньше 80 нм, в то время как частоты колебаний продольных (LO) и поперечных (TO) оптических имеют меньшую зависимость от толщины слоёв. Синий сдвиг поперечных акустических (ТА) фононов был более заметным, чем продольных (ЛА), при меньшей толщине оксидного слоя. Вырождение поперечных акустических-фононов происходит сильнее в тонких слоях по сравнению с более толстыми: фононная мода (ТА) увеличивается в наибольшей степени в слое 8 нм.

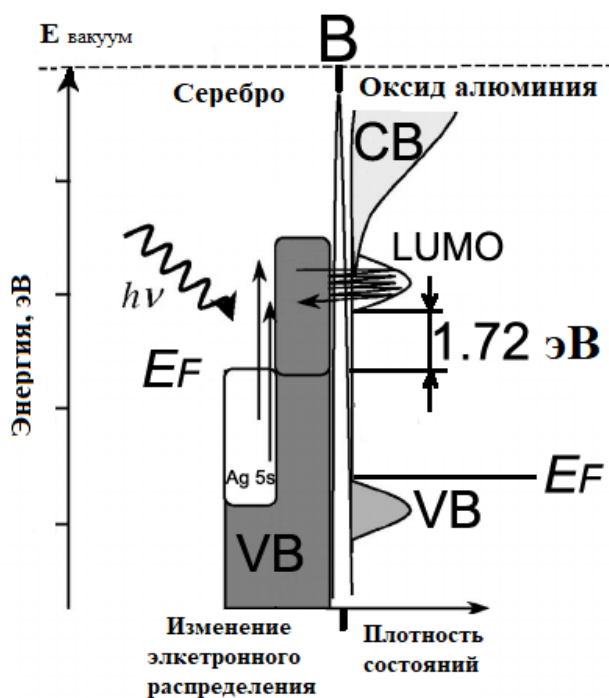


Рисунок 15. Схема физических условий возбуждения плазмон-поляритонного взаимодействия на границе раздела нанослоёв Ag и Al_2O_3 . В - граница; VB - валентная зона; CB – зона проводимости; E_F - уровень Ферми; LUMO - нижняя незаполненная молекулярная орбиталь.

Механизм плазмон-поляритонного взаимодействия заключается в следующем. Можно предположить, что электроны проводимости серебра инжектируются в зону проводимости диэлектрика внешним источником энергии и граничным электромагнитным полем, возникающим при плазмонном резонансе.

Под влиянием внешнего потока энергии (тепла, света) возбуждается плазмонный резонанс, и на границе раздела возбуждённые свободные электроны (которые могут быть горячими электронами возбуждения плазмона) временно переносятся в зону проводимости Al_2O_3 и обратно. Различие энергий между зонами проводимости слоя алюминия и оксида нивелируется потенциалом Шоттки. Кроме того, границы играют сложную роль в процессе

теплообмена. Приращение тепла в оксиде с перенесёнными электронами может рассеиваться при их возврате в слой Ag. Этот процесс контролирует граничное рассеяние тепла, при котором возвращённые электроны будут участвовать в возбуждении плазмонов и т. Д. С одной стороны, контакт Ag с оксидом алюминия способствует передаче тепла электронным механизмом, а с другой стороны, удержание и усиление неупругого рассеяния на границе раздела значительно ослабляет этот тепловой поток. В материалах из плоских наноструктур его теплопроводность будет уменьшаться до тех пор, пока не станет возможным туннелирование электронов через тонкий (менее нескольких нм) слой диэлектрика, что может резко увеличить теплопроводность материала.

Выводы

1) Установлены особенности возбуждения плазмонного резонанса в сложно организованном МДМ покрытии. Плазмонный резонанс распространяется в объёме металла симметрично и антисимметрично в зависимости от энергии возбуждения и толщины слоёв серебра, окруженных диэлектриком. Эта неоднородная резонансная структура является следствием пространственного ограничения электромагнитной плотности состояний в тонком плоском нанокompозите. Плазмон-поляритонное взаимодействие распространяется на 2 - 5 нм в Al_2O_3 и 7-10 нм в TiAlN и пропорционально зависит от интенсивности возбуждения плазмона в Ag.

2) Доказано, что пространственное расщепление плазмонов вместе с квантовыми явлениями в нанослоях серебра подавляет глубину плазмон-поляритонных возбуждений вблизи границы раздела металл-диэлектрик и существенно снижает теплопроводность многослойных покрытий. Распределение интенсивностей плазмонного резонанса в сечениях нанослоёв Ag и проникновение плазмон-поляритонов зависят от толщины слоя Ag. Асимметрия распространения фононов LA и TA через границы раздела в наногетероструктурах значительно уменьшает теплопередачу в многослойном МДМ-покрытии

3) Ширина запрещённой зоны в оксиде изменяется противоположно в точках Г и X обратной решётки при утонении слоя: в слое толщиной 170 нм эти значения составляют 6,6 и 8,4 эВ, в слоях 24 нм — 6,9 и 8,2 эВ, в слое толщиной 10 нм — увеличиваются до 8,2, 7,5 эВ. Размерный эффект наноструктурирования выражается в увеличении эффективной ширины запрещённой зоны за счет ее выравнивания.

4) Найдены взаимосвязи между энергией плазмонного резонанса и шириной полосы поглощения света для выбранных покрытий с толщиной металлических слоёв от 20 до 5 нм. Позиции отсечки ИК и УФ части спектра смещаются по электромагнитному спектру в зависимости от параметров плазмонной системы, а именно от толщины и количества слоёв

в системе. Конструкция оптических полосовых фильтров должна также учитывать особенности поляритонных возбуждений, возникающих в диэлектрических слоях.

Список работ, опубликованных по теме диссертационной работы в научных журналах из перечня ВАК РФ.

1. D. .L Wainstein, V. O. Vakhrushev and A. I. Kovalev. Control of optical properties of metal-dielectric planar plasmonic nanostructures by adjusting their architecture in the case of TiAlN/Ag system. J. Phys.: Conf. Ser. 857 012054 (2017)
2. A. I. Kovalev, D. L. Wainstein, V. O. Vakhrushev, R. Gago, F. Soldera, J. L. Endrino, G. S. Fox-Rabinovich & S. Veldhuis. Features of electronic and lattice mechanisms of transboundary heat transfer in multilayer nanolaminate TiAlN/Ag coatings. Scientific Reports 7, 17078 (2017) (Q1)
3. Dmitry Wainstein, Anatoly Kovalev, Vladimir Vakhrushev, Raul Gago and Jose L. Endrino. Interconnections between electronic structure and optical properties of multilayer nanolaminate TiAlN/Ag and Al₂O₃/Ag coatings. Coatings 2018, 8, 290 (Q2)
4. Anatoly Kovalev, Dmitry Wainstein, Vladimir Vakhrushev, Raul Gago and Jose Luis Endrino. Anomalous Heat Transport in Nanolaminate Metal/Oxide Multilayer Coatings: Plasmon and Phonon Excitations. Coatings 2020, 10(3), 260 (Q2)