

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

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

На правах рукописи

Вахрушев Владимир Олегович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И  
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ  
Ag/TiAlN И Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

ДИССЕРТАЦИЯ  
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.

## Оглавление

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| .....                                                                                                                                                                           | 1  |
| Общая характеристика работы .....                                                                                                                                               | 5  |
| Актуальность темы исследования .....                                                                                                                                            | 5  |
| Степень разработанности темы исследования .....                                                                                                                                 | 6  |
| Цели исследования .....                                                                                                                                                         | 9  |
| Задачи исследования .....                                                                                                                                                       | 9  |
| Научная новизна работы.....                                                                                                                                                     | 10 |
| Теоретическая и практическая значимость работы .....                                                                                                                            | 11 |
| Положения, выносимые на защиту .....                                                                                                                                            | 12 |
| Степень достоверности и апробация результатов работы .....                                                                                                                      | 12 |
| Объём и структура диссертации .....                                                                                                                                             | 14 |
| Личный вклад автора .....                                                                                                                                                       | 14 |
| Благодарности.....                                                                                                                                                              | 15 |
| 1. Аналитический обзор литературы.....                                                                                                                                          | 16 |
| 1.1. Характер реакции нелинейных оптических металлов.....                                                                                                                       | 16 |
| 1.2. Металлодиэлектрические многослойные структуры .....                                                                                                                        | 20 |
| 1.3. Состояние исследований в данной области науки.....                                                                                                                         | 23 |
| 2. Обоснование выбора новейших методов исследования атомной и электронной структуры наноматериалов .....                                                                        | 31 |
| 2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS).....                                                                                                               | 31 |
| 2.1.1. Фотоэлектронная спектроскопия при изучении химических связей.....                                                                                                        | 35 |
| 2.2. Применение спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) для исследования фононного, плазмонного резонансов и межзонных электронных переходов ..... | 36 |
| 2.3. Возможности электронной спектроскопии для изучения наноматериалов и определения критических размеров перехода в наносостояние .....                                        | 37 |
| Эффект квантового конфайнмента .....                                                                                                                                            | 37 |
| 2.4. Применение времяпролётной масс-спектроскопии вторичных ионов для изучения структуры многослойных нанокompозитов. ....                                                      | 40 |
| 2.5. Заключение по литературному обзору .....                                                                                                                                   | 43 |
| 3. Материалы и методы.....                                                                                                                                                      | 43 |

|                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Многослойные гетероструктурные покрытия на основе TiAlN/Ag и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag, полученные методом магнетронного напыления.....                                                        | 43 |
| 3.2. Методы исследования структуры, фазового состава и электронной структуры изучаемых наноматериалов.....                                                                                                   | 48 |
| 3.2.1. Рентгеновская дифрактометрия.....                                                                                                                                                                     | 48 |
| 3.2.2. Сканирующая просвечивающая микроскопия.....                                                                                                                                                           | 48 |
| 3.2.3. Электронная спектроскопия.....                                                                                                                                                                        | 48 |
| 4. Влияние уменьшения характерных размеров в нанобласти на электронные и решёточные механизмы теплопередачи в многослойных покрытиях «металл-диэлектрик» в системе Ag/(TiAl)N.....                           | 52 |
| 4.1. Влияние плазмонной структуры многослойных покрытий Ag/(TiAl)N на отражение света в системе .....                                                                                                        | 52 |
| 4.1.1. Моделирование оптических свойств многослойных тонкопленочных нанокомпозитов Ag/(TiAl)N.....                                                                                                           | 53 |
| 4.1.2. Получение образцов.....                                                                                                                                                                               | 54 |
| 4.1.3. Экспериментальное изучение плазмонных потерь.....                                                                                                                                                     | 56 |
| 4.1.4. Особенности плазмонных возбуждений в тонких слоях серебра, окруженных нитридом TiAlN .....                                                                                                            | 59 |
| 4.1.5. Влияние плазмонного резонанса на оптические свойства Ag/TiAlN многослойных тонкопленочных покрытий различной архитектуры .....                                                                        | 65 |
| 4.2. Особенности электронной структуры, электронных и фононных колебаний в многослойных наноламинатных покрытиях TiAlN/Ag.....                                                                               | 70 |
| 4.2.1. Влияние глубины трансграничного проникновения плазмон-поляритонного взаимодействия. ....                                                                                                              | 71 |
| 4.2.2. Изменение зонной структуры многослойного металл-диэлектрического покрытия.....                                                                                                                        | 75 |
| 4.2.3. Влияние плазмон-поляритонного взаимодействия и конфайнмента на теплопроводность МДМ-материала.....                                                                                                    | 77 |
| 4.2.4. Влияние наноструктурирования на вырождение оптических и акустических фононных волн в системе Ag/TiAlN .....                                                                                           | 81 |
| 5. Влияние наноструктурирования на электронные и решеточные механизмы теплопереноса и оптические свойства многослойной металл-диэлектрик-металл плазмонной системы Ag / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 85 |
| 5.1. Влияние плазмонной структуры многослойных металл-диэлектрик-металлических покрытий на отражение света в системе Ag / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                               | 86 |

|                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.1. Получение образцов .....                                                                                                                                     | 86  |
| 5.1.2. Экспериментальное изучение плазмонных потерь.....                                                                                                            | 87  |
| 5.1.3. Влияние плазмонного резонанса на оптические свойства.....                                                                                                    | 92  |
| 5.1.4. Архитектурное проектирование многослойных МДМ покрытий на<br>основе Ag / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                | 94  |
| 5.2. Особенности электронных и решеточных механизмов трансграничного<br>теплообмена в многослойных наноламинатных покрытиях Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag..... | 97  |
| 5.3. Изменение зонной структуры МДМ покрытия. ....                                                                                                                  | 103 |
| Выводы по диссертационной работе.....                                                                                                                               | 115 |

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования

Разработка новых оптических фильтрующих покрытий, обладающих управляемыми оптическими свойствами в сочетании с высокой износостойкостью и низкой теплопроводностью, 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 тонкоплёночными и имеют сложно организованную структуру. До настоящего времени при конструировании оптических покрытий использовали компьютерные расчеты, 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 РФФ № 14-12-00170 «Разработка структурно - физических основ повышения температурно-временной стабильности неравновесных аморфных и нанокристаллических металлических материалов, обладающих уникальными физико-механическими свойствами», 2014–2016 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.;

#### Степень разработанности темы исследования

Свойства металлов с не линейными оптическими свойствами-НОС(NLO), в частности благородных металлов (Au, Ag и Cu), имеют большие перспективы в области защиты различных рабочих элементов оптики и оптических датчиков. Каждый оптический датчик, включая полупроводниковые фотодиоды, CCD-камеры и даже человеческий глаз, имеет порог повреждения, при интенсивности сигнала выше которого они будут обратимо или необратимо повреждены. Естественно, желательно иметь как можно более высокий порог повреждения.

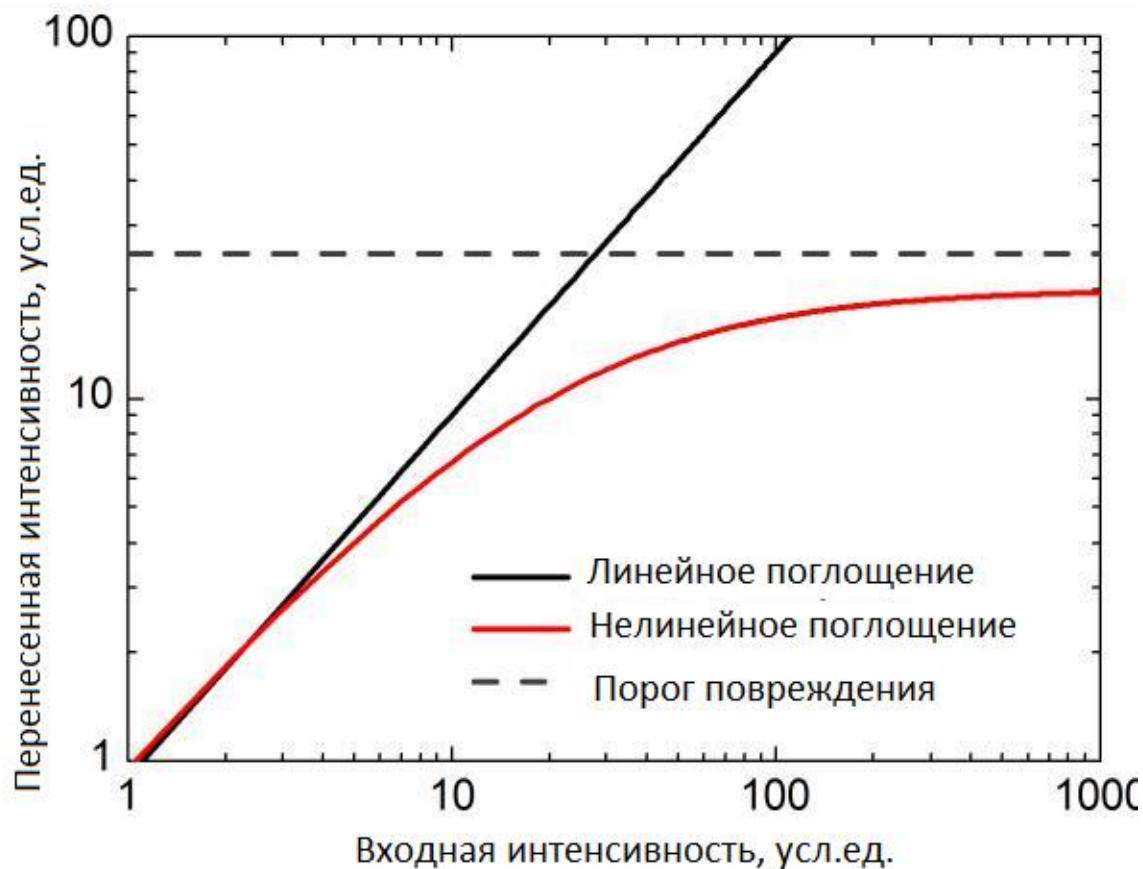


Рис. 1.1. Входная и выходная мощность нелинейного поглотителя [7]

Самый простой способ повышения порога повреждения заключается в размещении поглотителя электромагнитного излучения на оптическом пути перед датчиком. Это похоже на ношение солнечных очков для ограничения от бликов солнечного света. Но этот подход неизбежно сопряжён со снижением чувствительности датчика, что при низкой интенсивности может значительно снизить эффективность его работы. Идеальное решение — иметь аттенюатор, который является высокопропускаемым при низкой интенсивности, но становится все более поглощающим или отражающим при высокой интенсивности, как показано на рисунке 1.1. Это похоже на свойства фотохромных солнечных очков, которые прозрачны при слабом освещении, но становятся тёмными при воздействии солнечного света. Таким образом, сохраняется чувствительность при низкой интенсивности с защитой датчика от перегрузки при высокой интенсивности.

В подобных примерах авторегулировка пропускания света осуществлялась на основе эффекта фотохромизма – перестройки молекулярной или ионной структуры органических соединений или нанокристаллов серебра и других веществ, равномерно распределённых в оптических средах. Нелинейное преобразование электромагнитного излучения в объёмных материалах осуществляется различными механизмами, включая управление поляризационным преобразованием многочастотного излучения в оптоволоконных системах [1]. Иной путь управления светом может основываться на использовании свойства НОС(NLO) наноразмерных материалов, который может быть реализован в тонкоплёночных покрытиях. Конкретная область интересов для данного исследования находится в разработке термобарьерных и фильтрующих свет тонкоплёночных покрытий, в том числе реагирующих на внешнее излучение ультрабыстрой области, учитывая такие угрозы, как импульсные лазеры, которые излучают мощные потоки света на фемтосекундном и наносекундном временном масштабе. Проблема заключается в

том, что созданные из объёмных материалов нелинейные системы поглощения с такими быстрыми реакциями обычно имеют очень высокие пороги активации.

К ним относятся системы, основанные на двухфотонной адсорбции-ДА (ТРА), которая является по существу мгновенным откликом. В материале ДА(ТРА) существует электронный переход, который имеет энергетическую щель, вдвое большую энергии падающих фотонов, так что для перехода два фотона должны поглощаться одновременно. Вероятность этого перехода пропорциональна квадрату числа падающих фотонов и поэтому коэффициент поглощения может быть выражен как  $K = \alpha + \beta I$ , где  $\alpha$  — коэффициент линейного поглощения,  $\beta$  — нелинейный коэффициент поглощения. Так, к примеру, в полупроводниковых материалах GaAs и ZnS [2,3,4] и некоторых органических материалах [5,6,7] с типичным значением  $\beta$  порядка 5 ГВт/см наблюдается два поглощения фотонов.

Другой механизм реализации нелинейного отклика оптической системы на падающий свет связан с явлением поглощения возбуждённого состояния - ПВС(ESA) или обратного насыщающего поглощения [7,8]. В этих материалах электроны поглощают падающий свет и повышают свою энергию до более высокого уровня. Эти возбуждённые электроны затем могут поглощать второй фотон той же энергии. Если сечение поглощения второго перехода больше, чем первого, то материал в целом становится более поглощающим. Эффективность ESA также зависит от времени жизни возбуждённого состояния: чем дольше электроны остаются в возбуждённом состоянии, тем больше будет эффективность возбуждённого состояния. Примеры таких материалов — фуллерены C60, фталоцианины и различные органические красители [6-11]. Возбуждённое состояние в этих материалах — быстрый процесс, но не мгновенный, потому что требуется некоторое время для создания эффективного возбуждённого состояния.

Пороговые значения этих систем слишком велики для многих практических применений, включая задачу защиты оптических датчиков. Желательно изучить

альтернативные системы, которые могут либо заменять, дополнять или улучшать материалы ДА(ТРА) и ПВС(ЕСА).

### Цели исследования

1. Определить закономерности трансформации электронной структуры серебра и диэлектриков в наноразмерных многослойных покрытиях систем  $\text{TiAlN/Ag}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  как функций толщины слоёв и их компоновки.
2. Определить взаимосвязи между трансформациями электронной структуры многослойных покрытий  $\text{TiAlN/Ag}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  с изменением их теплопроводности и оптических свойств.
3. Развить научные принципы конструирования тонкоплёночных многослойных покрытий  $\text{TiAlN/Ag}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ , использующих нелинейный оптический отклик в нанослоях  $\text{Ag}$ .

### Задачи исследования

1. Установить зависимость между энергией возбуждения плазмонного резонанса и шириной полосы поглощения света для многослойных гетероструктур  $\text{TiAlN/Ag}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  с толщиной металлических слоёв от 20 до 5 нм.
2. Исследовать закономерность переноса свободных электронов из серебра в зону проводимости диэлектриков  $\text{TiAlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (плазмон-поляритонное взаимодействие) и трансграничного электронного механизма теплообмена в исследуемых гетероструктурах.
3. Определить влияние характерных толщин в диапазоне от нескольких десятков до единиц нанометров на электронную структуру слоёв серебра и диэлектриков в исследуемых многослойных покрытиях.

4. Провести вычислительные эксперименты для получения заданных полос пропускания и отражения выбором диэлектрика, толщины отдельных слоёв серебра и диэлектриков ( $\text{TiAlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и количества бислоёв в многослойном покрытии.

#### Научная новизна работы

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 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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  $D_q(\text{Ag}) \leq 23,5 \text{ нм}$  существенно снижается концентрация электронов проводимости, осуществляющих металлическую связь в решётке.

Данные результаты открывают принципиально новый класс функциональных покрытий для изделий, применимых в следующих областях [75]:

- 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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.

Влияние уменьшения толщины слоёв в металл-диэлектрических покрытиях TiAlN/Ag и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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. 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) (Восстановление оптических констант, проведение экспериментов по плазмонной микроскопии)
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) (Проведение и обработка результатов межзонных переходов)

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag coatings. Coatings 2018, 8, 290 (Q2) (Восстановление оптических констант, проведение экспериментов по плазмонной микроскопии и электронной спектроскопии)
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) (Проведение эксперимента и обработка результатов межзонных переходов, масс спектроскопия вторичных ионов)

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag», Устный, IX конференция молодых

специалистов «Перспективы развития металлургических технологий»,  
Москва, Россия, 2018 Январь 30;

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.

#### Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, 13 подзаголовков, выводов, списка использованных источников из 141 наименований, изложена на 129 страницах, содержит 6 таблиц и 53 рисунка.

#### Личный вклад автора

Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провёл основную часть экспериментов по электронной спектроскопии (РФС (XPS), СПЭЭВР (HREELS), Оже спектроскопия (AES) и др.) и масс-спектропии исследуемых материалов. Осуществил обработку и анализ полученных экспериментальных данных. Восстановление оптических констант для многослойных гетероструктур Ag/TiAlN и Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Участвовал в обсуждении и написании публикаций.

### Благодарности

Автор благодарит коллег за неоценимую помощь в подготовке образцов и получении экспериментальных данных (оптические спектры и лазерная рефлектометрия): Dr. Raul Gago, Mr. Adolfo Mosquera, (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, Spain.); Prof. Jose Luis Endrino (Abengoa Research S.L, Sevilla, Spain).

# 1. Аналитический обзор литературы

## 1.1. Характер реакции нелинейных оптических металлов

Оптические отклики благородных металлов в видимой части спектра обусловлены двумя процессами в электронной системе, связанными с межзонными переходами и вкладом свободных электронов.

Отдельные полосы поглощения могут быть рассчитаны по зонным моделям различных металлов (см., например, [12, 13]). Для Au и Cu начало межзонных переходов находится в видимой области спектра и распространяется на более высокие частоты, тогда как для Ag начало происходит в УФ области спектра. Тепловые зависимости областей поглощения были предметом ряда экспериментов по термомодуляции [14-18], которые показывают, как меняется зонная структура с температурой. Эта температурная зависимость доминирует во всем видимом спектре в реакции нелинейной оптики для Au и Cu, но в случае Ag только на периферии видимой части спектра.

Вклад свободных электронов в оптические свойства металлов хорошо объясняется моделью свободных электронов Друде [19], которая описывает кинетику взаимодействий между облаком свободных электронов и кристаллической решеткой металла (электрон-фононные взаимодействия). Эта модель также описывает реакцию электронного облака на колебательное электрическое поле и поэтому может быть использована для моделирования реакции металла на свет. Сложная диэлектрическая проницаемость может быть выражена как:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.1)$$

где  $\varepsilon_{\infty}$  - сумма межзонных вкладов,  $\omega_p$  - объёмная плазменная частота,  $\gamma$  - коэффициент затухания.

Вклад свободных электронов присутствует на всех частотах, начиная с постоянного поля и объёмной плазменной частоты. На частотах, соответствующих

энергиям квантов менее ширины запрещённой зоны, единственным остатком межзонных переходов является хвост в реальной части комплексной диэлектрической проницаемости; в противном случае оптический отклик полностью определяется вкладом свободных электронов, как показано в [20]. Модель Друде может быть расширена для учёта частотной зависимости в константе затухания  $\gamma$ , которая экспериментально наблюдалась во множестве металлов путем введения частотно-зависимого параметра  $\beta$  [20-24]:

$$\gamma = \gamma_i + \beta \omega^2, \quad (1.2)$$

Величина этой частотно-зависимой переменной значительна в ближней инфракрасной и видимой частях спектра для благородных металлов, т.е. в области, представляющей особый интерес для настоящей работы.

Параметр затухания в модели Друде также сильно зависит от морфологии материалов [22, 25-27]. Поверхностное рассеяние вносит значительный вклад в это затухание, поэтому для тонкоплёночных материалов толщина плёнки играет большую роль: чем она тоньше, тем больший вклад вносит поверхностное затухание. Шероховатость поверхности также увеличивает это затухание.

Нельзя также с уверенностью предположить, что параметры Друде постоянны для любого данного металла в тонкоплёночном состоянии. Следует полагать, что они будут различаться для плёнок различной толщины или для наночастиц данного металла. Это ставит важную задачу — определение диэлектрической проницаемости как функции толщины пленки в нанометровом диапазоне.

Параметры модели Друде также проявляют некоторую температурную зависимость. Температурная зависимость в параметре затухания  $\gamma$  была экспериментально продемонстрирована с помощью экспериментов по термомодуляции [22, 23, 26, 28]. Влияние температуры было предложено и для других параметров модели Друде [23], хотя эти экспериментальные измерения

характеризовались недостаточно высокой точностью, чтобы однозначно утверждать, что подобная зависимость существует. Но всё же именно эта температурная зависимость определяет свойства НОС (NLO), наблюдаемые в слоях Ag в видимой области спектра.

Все упомянутые выше исследования были выполнены в устойчивом состоянии, т. е. образец выдерживался при каждой заданной температуре достаточно долго, чтобы вся система достигла теплового равновесия. Таким образом, они не позволяют достоверно предсказать поведение таких металлов при кратковременных импульсных воздействиях в быстрых и сверхбыстрых системах с характерными временами от 10 до 100 пс.

Первые эксперименты по измерению реакции металла в быстрых временных масштабах были проведены на наночастицах [29-32], и с тех пор многие другие экспериментаторы исследовали оптические свойства различных вариаций из наночастиц [33-44]. Однако результаты этих измерений часто сообщаются с точки зрения эффективных значений  $\beta$ , как если бы реакция была мгновенной. Это не отражает истинную природу основного значения, поскольку не анализируются переходные эффекты, возникающие из-за различий тепловой проводимости электронов и решетки. Эти переходные эффекты могут быть зафиксированы только с помощью экспериментов с зондированием по времени, которые показывают, как нелинейный отклик эволюционирует с течением времени.

Первым переходным свойством, которое было экспериментально определено, является скорость переноса энергии из электронного облака в решётку [45-51]. Было определено, что существует начальная сильная реакция, которая затухает с постоянного времени от 0,5 до 4 пс. Эта скорость затухания согласуется с расчётом скорости электрон-фононного взаимодействия на основе квантово-механических принципов [52], что указывает на то, что начальный отклик является функцией температуры электронов, которая спадает по мере передачи энергии решётке. Этот эффект наблюдался как в тонких плёнках [46-48], так и в

наночастицах [49-51]. Если импульсы накачки и зондирования достаточно короткие, можно устранить эффекты первоначальной атермальной электронной плотности [53-58]. Когда электронное облако нагревается импульсом накачки, оно не нагревается одинаково; есть небольшая часть электронов, которые были нагреты до высокой температуры, в то время как остальные остаются по-прежнему холодными. В течение первых сотен фемтосекунд или около того горячие электроны переносят свою энергию на остальную часть электронов. Этот процесс обозначает термализацию электронов. В течение первой пикосекунды эта небольшая часть горячих электронов переносит свою энергию на полное облако электронов, создавая тепловое распределение (т. е. такое, которое может быть описано распределением Ферми по энергии). В течение первых десяти пикосекунд электронное облако переносит энергию на решётку до достижения теплового равновесия. Затем тепло рассеивается в окружающую среду, что занимает время от сотен пикосекунд до наносекунд. Эти явления можно изучить экспериментально, исследуя частотные и временные характеристики в динамике НОС (NLO)-реакции металла. С этой целью необходимо провести дифференциацию между измерениями на тонких плёнках и теми, которые были проведены на наночастицах. В наночастицах реакция НОС (NLO)- усиливается поверхностными плазмонами [51, 56-59]. Хотя это полезно для увеличения общего НОС (NLO)-ответа, оно маскирует точную величину собственной реакции металла на НОС (NLO)-отклик. По этой причине измерения с использованием тонких плёнок являются более информативными и полезными для количественного анализа спектрального отклика НОС (NLO). Как было установлено ранее, такие измерения спектрального НОС (NLO)-ответа металла могут быть более точно выполнены на тонкоплёночных системах [47, 54, 57, 60-63]. Это послужило предпосылкой выбора в настоящей работе в качестве объекта исследования плёнок серебра. В ряду благородных металлов этот металл является самым простым для анализа его оптических свойств в видимом спектре, поскольку для него в этом диапазоне длин волн отсутствуют

межзонные переходы, обычно маскирующие вклад свободных электронов в НОС (NLO) отклик. Такое исследование позволяет провести количественный анализ НОС (NLO) при передаче и отражении света в плёнках Ag. В данной работе изучали плёнки серебра толщиной 20 нм и менее, для которых удалось определить изменение комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Это изменение диэлектрической проницаемости связано непосредственно с изменениями параметров модели Друде, что упрощает анализ вклада свободных электронов в реакцию НОС (NLO) и в то же время даёт более глубокое представление о физических механизмах, лежащих в основе возникновения этой нелинейности.

### ***1.2. Металлодиэлектрические многослойные структуры***

Первая металл-диэлектрическая многослойная структура (МДМ), направленная на улучшение характеристик пропускания металлической пленки, была индуцированным фильтром пропускания ИФП (ITF), предложенным Berning в 1957 году [64] и широко описанным в [65]. ITF состоит из одной металлической плёнки, зажатой между двумя диэлектрическими структурами, которые выступают в качестве антиотражающих покрытий на определённой длине волны. В результате получается фильтр с узкой полосой пропускания, который обеспечивает более высокий коэффициент пропускания на определённой длине волны по сравнению с фильтрами на основе металлических пленок. Пример этого показан на рисунке 1.3.

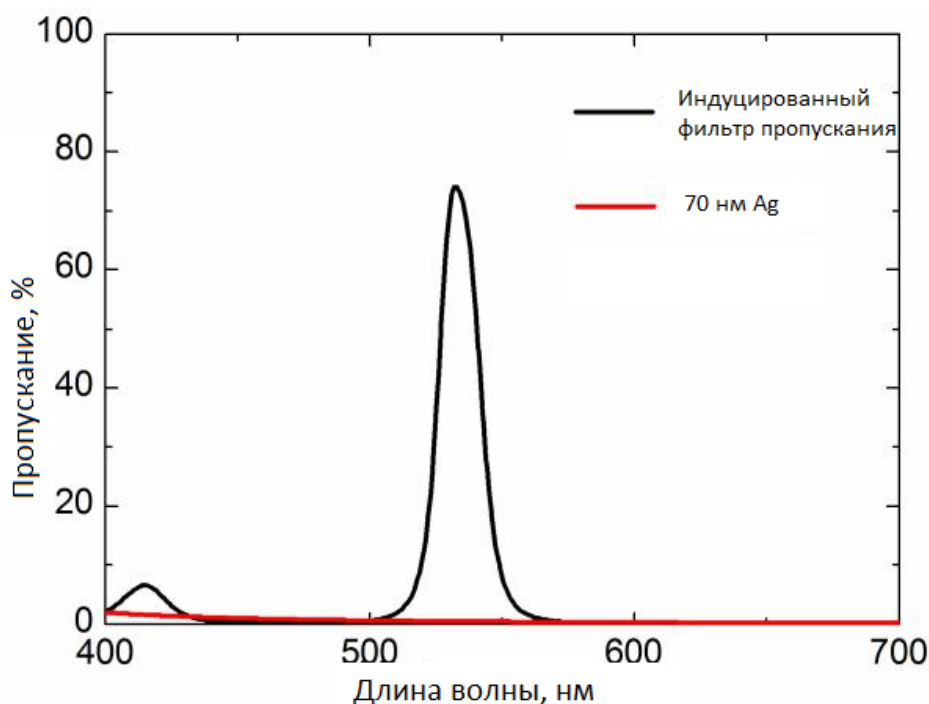


Рис. 1.3. Пропускание свободной плёнки Ag толщиной 70 нм по сравнению с ИФП (ITF), содержащим 70 нм слой Ag [20]

С тех пор возник большой интерес к использованию систем МДМ для широкого класса покрытий, в частности, покрытий с окнами пропускания или отражения, с целью регулируемого управления относительной интенсивностью видимого, инфракрасного или ультрафиолетового света [66-68].

МДМ представляют большой интерес в этой области, потому что металл очень эффективен 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.

Другим примером многослойных металл-диэлектрических оптических структур являются двумерные металл-диэлектрические системы с запрещённой зоной – МДФЗЗ (MDPBG), которые представляют собой многослойные структуры, включающие в себя чередующиеся слои металла и диэлектрического материала в количестве не более пяти периодов. МДФЗЗ имеют более широкие полосы пропускания, чем МДМ. Пример спектра пропускания показан на рисунке 1.4. Эти

структуры интересны по нескольким причинам. Во-первых, подобно покрытиям со сложной архитектурой, они интересны своей способностью быть прозрачными для длин волн видимого спектра при сильном отражении инфракрасного излучения [69, 70, 78,79, 85]. Во-вторых, они являются кандидатами на прозрачные электроды, используя высокую проводимость металла, одновременно уменьшая потребность в прозрачных проводящих оксидах, таких как ИТО [72,73, 75, 81]. Таким образом, можно предположить, что структуры типа МДФЗЗ (MDPBG) могут использоваться как широкополосные нелинейные поглотители электромагнитного излучения.

Различные материалы, имеющие строго периодическую структурную геометрию, для достижения линейной зависимости коэффициента пропускания от длины волны для конкретных применений, описаны в [71, 77, 85]. В большинстве случаев они имели структуры, содержащие диэлектрики с высоким показателем преломления, поскольку такие диэлектрики обычно позволяют достичь более высокого коэффициента пропускания, чем при использовании диэлектрика с низким показателем преломления. Однако в некоторых случаях желательно использовать диэлектрик с низким показателем преломления, например, чтобы избежать перегрева при изготовлении, связанного со многими диэлектриками с высоким показателем [84, 85]. Кроме того, если используется органический материал, он, как правило, имеет низкий показатель преломления. Таким образом, целесообразно исследовать архитектурные вариации на основе диэлектриков с низким показателем преломления для определения потенциальных возможностей и фундаментальных ограничений такой структуры. Также желательно иметь систематический метод при проектировании структуры для заданного пропускания.

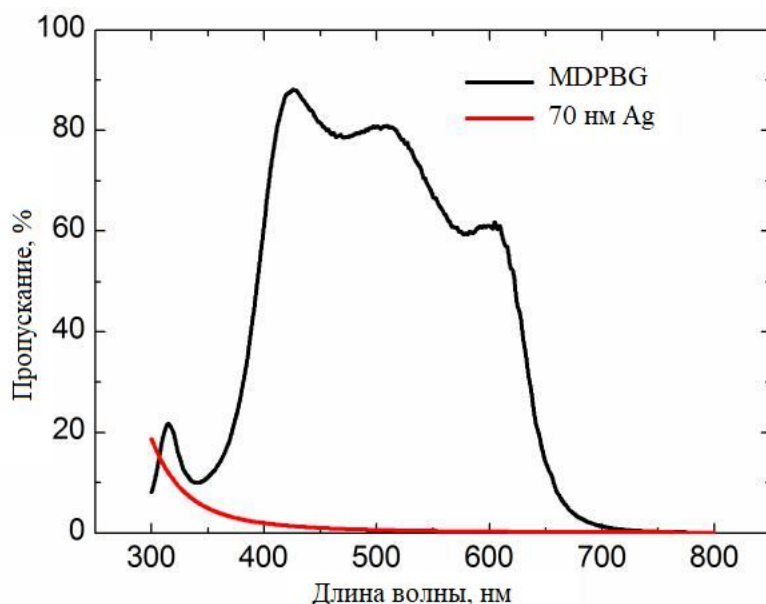


Рис. 1.4. Пропускание 70 нм слоя Ag и тонкой плёнки с металл-диэлектрической фотонной запрещенной зоной МДФЗЗ (MDPBG) [20]

### **1.3. Состояние исследований в данной области науки**

Металл-диэлектрические многослойные наноламинатные покрытия (МДМНП) представляют собой искусственный гетерофазный нанокompозит, физико-химические свойства которого радикально отличаются от свойств фаз, его составляющих. Это обусловлено тем, что в наноразмерном состоянии реализуются условия конфайнмента, вследствие чего электронная структура компонентов таких нанокompозитов существенно изменяется [142]. Основной особенностью таких композитов является их резонансная реакция на внешнее электромагнитное поле, и, что самое главное, реакция на оптических частотах на электрическое и магнитное поле однородной световой волны [143]. Под действием внешнего электромагнитного излучения в таких материалах наблюдается плазмонный резонанс, который согласуется с длиной волны возбуждающего источника [100]. Наряду с этим, в формировании полезных качеств таких покрытий атомная структура и свойства границ раздела приобретают роль, сопоставимую по своему значению с объёмом. На границах раздела таких наноструктур реализуются

дальнодействующие межатомные взаимодействия, и с позиций термодинамики такие гетерофазные системы могут рассматриваться как сложные многокомпонентные [144]. На границах раздела в таких тонкоплёночных композитах может происходить плазмон-поляритонное туннелирование с передачей энергии от слоя металла в диэлектрик [145]. Управление этим эффектом означает возможность регулирования коэффициентов отражения и пропускания тонкопленочного материала. Эти процессы формируют особое состояние материала, которое недоступно в «массивном» аналоге. С этих позиций МДФЗЗ являются характерным представителем планарных плазмонных метаматериалов. Такие покрытия находят самостоятельное и широкое практическое применение в качестве износостойких [147], термобарьерных [146], а также имеют большую перспективу использования в качестве структурных элементов при создании различных оптических и электронно-оптических устройств, поскольку в них в полной мере формируется управляемый плазмонный резонанс [100]. Как показывает обзор структур подавляющего большинства разрабатываемых метаматериалов, МДФЗЗ уже применяются в качестве широкоформатных плёнок и покрытий для элементов солнечных батарей, они имеют перспективу применения в качестве термобарьерных покрытий деталей микротехники, суперлинз (см. рисунок 1.5) и «плащей-невидимок».

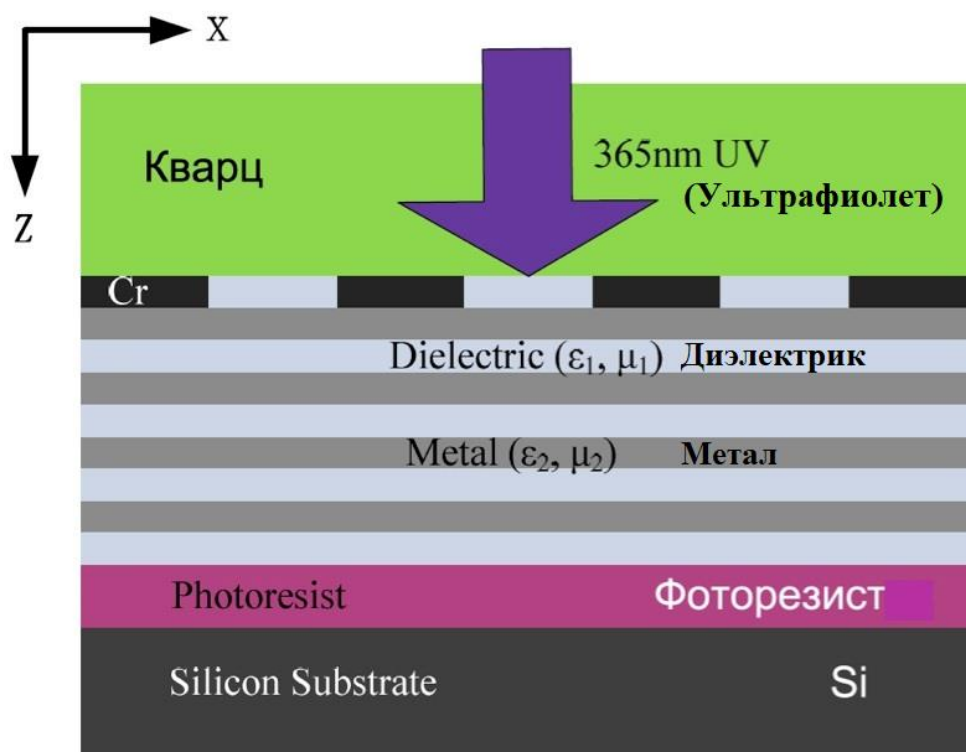


Рис. 1.5. Проект плоской суперлинзы для фотолитографии на основе МДМНП Ag-SiO<sub>2</sub> [148].

Но не менее важным является их применение в качестве строительных блоков или так называемых «атомов» в более сложных миниатюрных устройствах на основе трёхмерных метаматериалов с чрезвычайно развитой структурой по сравнению с планарными материалами [149, 150].

Функции МДМНП как плазмонных планарных материалов весьма разнообразны.

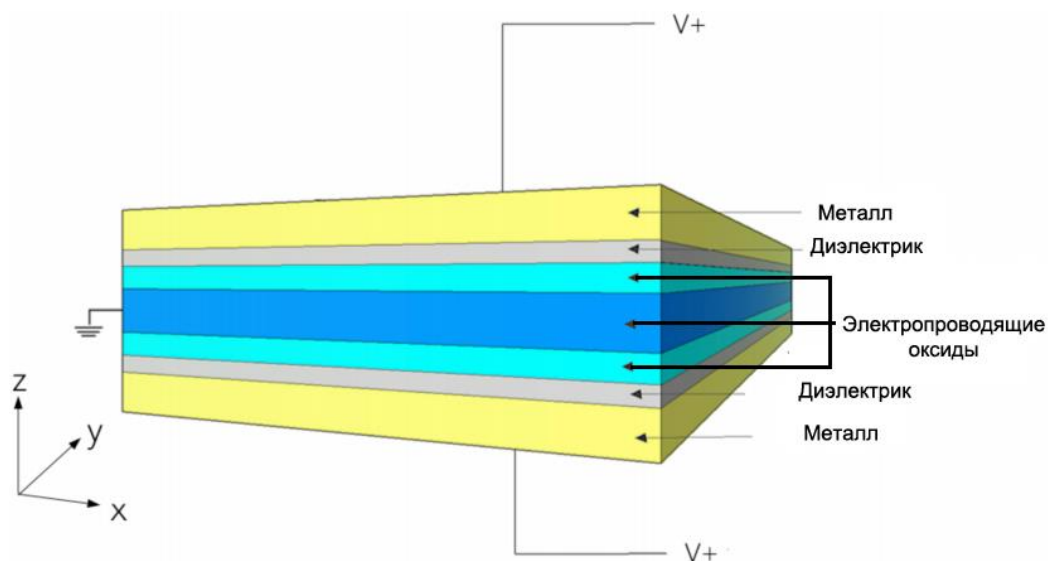


Рис. 1.6. Проект фильтра инфракрасного излучения с настраиваемой полосой пропускания [151].

В некоторых случаях они являются поглотителями инфракрасного излучения с настраиваемой полосой пропускания (см. рисунок 1.6), незаменимыми в качестве светопоглощающих покрытий для элементов солнечных батарей [151], в других – выполняют роль фокусирующих электромагнитных линз [14], субдлинноволновых апертур [150], широкополосных поглотителей света (см. рисунок 1.7), концентраторов тепла.

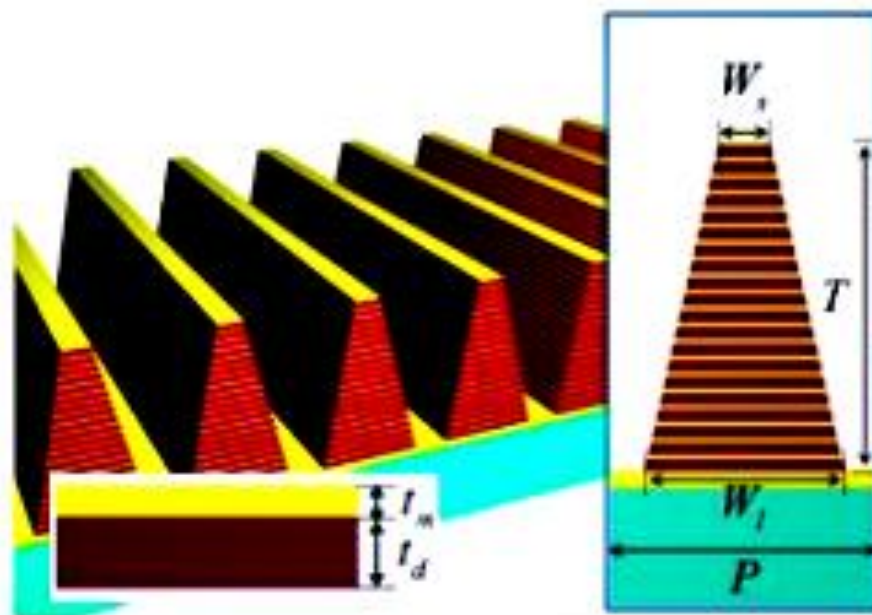


Рис. 1.7. Широкополосный поглотитель света с МДМНП элементами [16].

В настоящее время область практической реализации метаматериалов с элементами из МДМНП, как и конструируемых на иных принципах, весьма ограничена. Большинство исследований в этой области носят теоретический характер и предсказывают весьма широкую перспективу их применения.

Прогностические исследования показывают, что рынок применения устройств с метаматериалами будет бурно увеличиваться в ближайшей перспективе (рисунок 1.8). Следует заметить, что в этом прогностическом анализе рассматриваются плазмонные метаматериалы, в которых используются элементы на основе МДМНП.



Источник MarketsandMarkets Analysis

Рис. 1.8. Объём рынка применения плазмонных метаматериалов в различных областях техники

Интерес к изучению таких материалов чрезвычайно велик, что подтверждается большим числом ежегодных публикаций в научной литературе с результатами исследований в этой области. На рисунке 1.9 представлен обзор публикаций в международных журналах по тематике плазмонных планарных метаматериалов в области оптики и радиотехники в 2017 г. [186]



Рис. 1.9. Число публикаций по исследованию и разработке метаматериалов для оптики и радиоэлектроники в шести передовых странах мира за 2017 г.

Из этих данных следует, что наибольшее число исследований по этой тематике, опубликованных в англоязычных журналах, проведено в США, КНР и Индии. Все эти работы в большинстве случаев носят теоретический характер.

Теоретико-групповые методы и расчеты зонной структуры имеют серьезные ограничения при конструировании метаматериалов, поскольку для них на наноуровне нарушаются принципы симметрии сплошного тела. Композиты собираются из наноразмерных элементов, электронная структура которых существенно отличается от объемных материалов [154]. Начиная с 2007-2008 годов, предлагаются топологические подходы предсказания конкретных физических свойств метаматериалов [155]. В настоящее время их электрические, магнитные, оптические свойства моделируются в весьма ограниченных теоретических рамках. В этой связи ключевая роль отводится экспериментальным исследованиям электронной структуры, как отдельных элементов, так и композита в сборке.

В настоящей работе предполагается изучение изменений электронной структуры металл-диэлектрических многослойных покрытий в зависимости от их размещения и толщины слоёв в нанометровом диапазоне размеров. Визуализация плазмонных возмущений в экспериментальных образцах таких гетерофазных наноструктур будет осуществляться методом плазмонной электронной микроскопии с пространственным разрешением в доли нанометра. Этот метод был развит в лаборатории соискателя ранее и до настоящего времени не повторён и не превзойдён другими исследователями [142]. Также лаборатории соискателя принадлежит приоритет в исследовании радикального изменения электронной структуры наноматериалов («размерный сдвиг») электронных уровней при уменьшении слоёв до наноразмеров [126, 128].

Рассматривая перспективные области применения подобных покрытий, следует остановиться на фильтрующих и защитных покрытиях для элементов солнечных батарей. Расширяющаяся мировая потребность в стационарных и транспортируемых альтернативных источниках энергии связана с разработкой

высокоэффективных солнечных батарей 3-го поколения, способных длительное время работать в агрессивной внешней среде, включая пустыни, тропики, высокогорье и космос. Элементы солнечных батарей испытывают эрозионно-абразивное разрушение под действием ветра и песка, коррозию во влажной среде, перегрев из-за высокой температуры, повреждения из-за воздействия ультрафиолетового излучения и крайне нуждаются не только в защите от этих агрессивных факторов, но и в одновременной реализации специальных оптических свойств: фильтрации инфракрасного и ультрафиолетового излучения и высокому пропусканию света в определенной полосе излучения с возможностью резонансного усиления его потока. В настоящее время для солнечных батарей применяются оптические фильтрующие покрытия, не обладающие защитными свойствами против эрозионной, химической и тепловой деградации. В работе предлагается разработка композиций и архитектуры нового поколения ионно-плазменных многослойных гетерофазных покрытий с высоким сопротивлением износу. Эти покрытия включают в себя слои сложных нитридов или оксида алюминия, обладающие высокой твёрдостью и износостойкостью [140,141]. Эти покрытия содержат нескольких десятков нанослоёв при общей толщине до нескольких микрон. Предварительный опыт показал, что только ионно-плазменная технология нанесения покрытий обеспечивает воспроизводимое сочетание уникальных оптических фильтрующих свойств с высокой износо- и коррозионной стойкостью при низкой теплопроводности. Другим достоинством ионно-плазменной технологии формирования покрытий является относительная лёгкость её интегрирования в технологический процесс изготовления фотоэлектрических преобразователей энергии и различных компонент оптоэлектроники.

## 2. Обоснование выбора новейших методов исследования атомной и электронной структуры наноматериалов

В работе проводился количественный анализ закономерностей трансформаций электронной и фононной структуры при изменении толщин слоёв прямыми методами электронной спектроскопии.

В качестве материалов для исследования зависимостей трансформаций электронной и фононной структуры от размера были использованы металл-диэлектрические наноламинатные планарные покрытия  $\text{TiAlN/Ag}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  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 10 нм до 150 нм. [74]

### 2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS)

Поскольку поверхность играет важную роль в определении поведения тонких плёнок и наночастиц, РФЭС (XPS) становится все более полезным инструментом для понимания их свойств, в том числе для решения проблем точности и воспроизводимости результатов исследования. Необычное физическое и химическое поведение этих наноматериалов с чрезвычайно развитой поверхностью по сравнению с их объёмом требует особых условий как подготовки самих объектов для исследования, так и последующего анализа полученных результатов. Например, рентгеновская дифракция РД (XRD) используется для определения кристаллической фазы и кристалличности наночастиц; Рентгеновская

абсорбционная спектроскопия РАС (XAS) была использована для характеристики незанятых электронных состояний, химического состава и связи излучающего атома с соседними; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия ЭРС (EDS) позволяет сделать выводы о качественном и количественном составе образца, малоугловое рентгеновское рассеяние МУРР (SAXS) — структурная характеристика наноматериалов.

РФЭС является важным инструментом для понимания особенностей электронной структуры поверхностей наноматериалов, а также толщины покрытий. Метод обладает чрезвычайно широкими возможностями для извлечения важной информации о степени окисления, особенностях электронной структуры валентной зоны, наличии случайных загрязнений, количестве адсорбатов на поверхности, толщине слоёв и покрытий. Более подробную информацию о природе наноструктурных состояний можно извлечь, используя различные методы анализа полученных спектральных данных и моделирования электронной структуры.

Выход информации о изменении химического состава происходит с глубины 10 нм и достигается путем оптимальной настройки анализатора и положения образца в вакуумной камере.  $K_{\alpha}$ -излучение Al или Mg является наиболее распространенными источниками излучения так как для них характерны достаточно узкие К-линии рентгеновского излучения, что обеспечивает малый вклад инструментального уширения в спектральные данные и высокое энергетическое разрешение метода. В Таблица 1.1 представлены источники, используемые в РФЭС.[74]

Таблица 1.1— Рентгеновские источники, используемые в РФЭС [39]

| Излучение         | Энергия, эВ | Ширина линии, эВ |
|-------------------|-------------|------------------|
| Cu $K_{\alpha 1}$ | 8048        | 2,50             |

|                    |       |      |
|--------------------|-------|------|
| Ti K $\alpha_1$    | 4511  | 1,40 |
| Al K $\alpha_{12}$ | 1487  | 0,90 |
| Mg K $\alpha_{12}$ | 1254  | 0,80 |
| Na K $\alpha_{12}$ | 1041  | 0,70 |
| Zr M $\zeta$       | 151,4 | 0,77 |
| Y M $\zeta$        | 132,3 | 0,47 |

Поскольку инструменты в основном используют падающий рентгеновский луч при  $h\nu < 1,5$  кэВ, из этого следует, что кинетическая энергия фотоэлектронов  $E_{\text{кин}}$  не превышает 1,5 кэВ, что приводит к очень малой глубине выхода (или неупругой длине свободного пробега, IMPF)  $\lambda$  фотоэлектронов. В этом диапазоне энергий глубина выхода электронов  $\lambda$  составляет приблизительно 0,3–4 нм в зависимости от  $E_{\text{кин}}$  [40], поэтому глубина информации не только мала, но и совершенно различна для разных элементов и электронных уровней. Когда поверхностный слой имеет фиксированный состав, глубина, с которой 99% высвобождаемых фотоэлектронов может выйти из поверхности, составляет приблизительно  $4,6\lambda$  при угле выхода  $\theta = 90$  градусов (перпендикулярно поверхности) и  $2,3\lambda$  при  $\theta = 30$  градусов. Кроме того, количество фотоэлектронов, которые могут мигрировать наружу образца, экспоненциально уменьшается с глубиной. Это указывает на то, что РФЭС предоставляет чрезвычайно чувствительную информацию по свойствам самого внешнего слоя и неизбежно вызывает связанную с этим сложность: измеренные данные серьезно зависят от загрязнения поверхности. Вследствие вышеуказанной ситуации и по причине того, что интенсивность спектра сильно зависит от состояния поверхности, включая морфологию образца, количественный анализ химического состава объёмных материалов со ссылкой на стандартные образцы невозможен. Метод РФЭС не относится к стандартным методам анализа химического состава. Соответственно,

количественный состав в массовых % и т. д. не может быть получен. Эти результаты трудно сопоставить с данными стандартных методов химического анализа. Таким образом, могут быть оценены только атомные соотношения элементов и/или молярные соотношения различных состояний и их химической связи во внешних слоях образца.

Альтернативно, РФЭС можно использовать для исследования глубинного распределения химических элементов для характеристики тонких слоёв (т.н. глубинное профилирование). Таким образом, РФЭС как метод элементного анализа является уникальным в предоставлении информации о химическом состоянии обнаруженных элементов, их степени окисления, определении эффективного заряда атомов и оценки малых изменений валентного состояния элементов, например, для определения сульфатной и сульфидной форм серы в химических соединениях.

При моделировании и расчете для одноэлектронной модели принято считать, что фотоэмиссия электронов идет в три независимых друг от друга этапа [74]:

- поглощение фотона связанным электроном, находящимся на внешней оболочке и испускание фотоэлектрона, занимающего более высокоэнергетическое состояние;
- перенос фотоэлектрона к поверхности;
- прохождение через поверхность в вакуумную камеру и анализатор;

Регистрируя кинетическую энергию  $E_{\text{кин}}$  фотоэлектронов на анализаторе и зная рабочую функцию спектрометра по формуле 2.1 ищут энергию связи в атоме.

$$h\nu = E_{\text{кин}} + e\varphi + E_{\text{св}}, \quad (2.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,

$\nu$  – частота, Гц;

$e\varphi$  – рабочая функция спектрометра, эВ.

Полученный фотоэлектронный спектр содержит в себе информацию о химическом элементе находящимся на поверхности (Положение пика по шкале кинетической энергии) и его концентрации (интенсивность характеристических пиков).

Как это показано на рисунке 2.1 глубина выхода электронов зависит от энергии характеристической линии элемента [88].

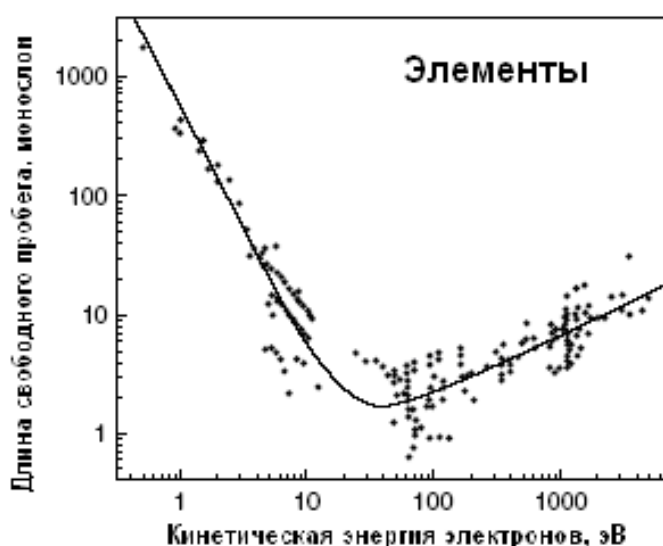


Рис. 2.1. Глубины выхода фотоэлектронов в зависимости от их кинетической энергии [88]

### ***2.1.1. Фотоэлектронная спектроскопия при изучении химических связей***

Ранние работы по исследованию фотоэлектронной структуры в основном касались элементной и химической информации из фотоэлектронных линий на уровне ядра. Область валентной зоны (обычно в диапазоне энергии связи от 0 до 20 эВ) покрывает информацию с самой внешней электронной оболочки. В твердом состоянии валентная область имеет зонную структуру, а спектры характеризуют плотность занятого электронного состояния ПЗЭС (DOS), что имеет большое значение при исследовании электронных транспортных свойств в материалах.

Положение энергетического пика испускаемого электрона основного уровня на шкале энергий связи зависит от окружения излучающего атома. Большинство основных уровней металлов (доноры) смещены в сторону более высоких значений энергии связи для оксидов (или фторидов, хлоридов и так далее) из-за большего сродства к электрону акцептора. Сдвиги на уровне ядра в подобных соединениях будут уменьшаться с увеличением атомного радиуса, то есть с увеличением порядкового номера в той же группе периодической таблицы.

## ***2.2. Применение спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) для исследования фононного, плазмонного резонансов и межзонных электронных переходов***

Спектроскопия потерь энергии электронов с высоким разрешением (HREELS) является универсальным инструментом, дающим в одном эксперименте информацию об ориентации молекул относительно плоской поверхности с помощью колебательной спектроскопии и об электронных свойствах с помощью возбуждения электронных переходов. Хорошо написанные и подробные описания HREELS в учебниках [86] [93-95], обзоры [97,98], диссертация [100]. Поверхностная чувствительность HREELS следствие использования низкоэнергетических электронов с кинетической энергией от 3 до 100 эВ, что соответствует глубине проникновения в несколько монослоёв независимо от исследуемого образца.

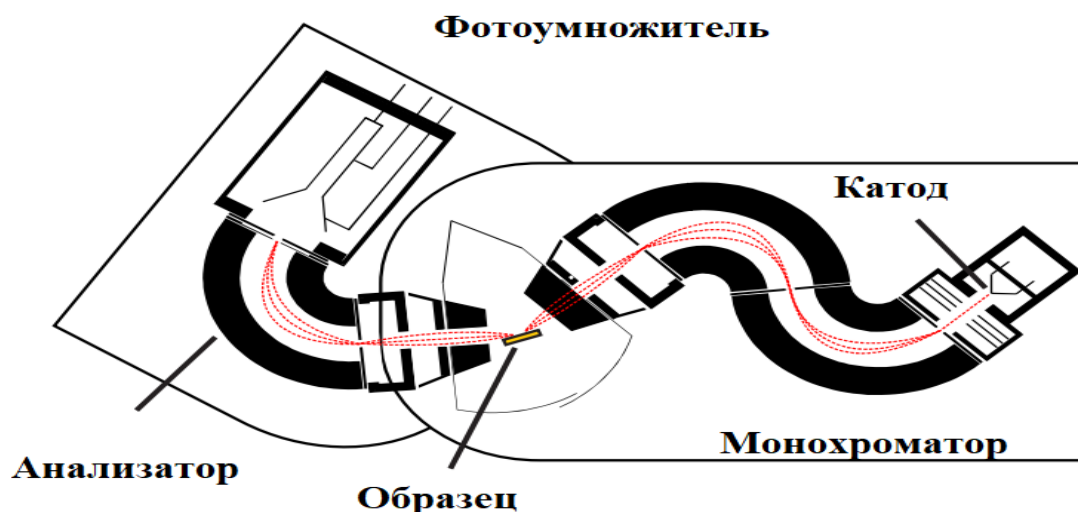


Рис. 2.2. Схема проведения эксперимента по вибрационной спектроскопии [97]

В данной работе метод применяли для исследования влияния толщины слоёв металла, диэлектрика и границ раздела в многослойном покрытии на особенности возмущения атомной и электронной подсистем под действием внешнего облучения и механизмов трансграничной передачи энергии от внешнего источника.

### **2.3. Возможности электронной спектроскопии для изучения наноматериалов и определения критических размеров перехода в наносостояние**

#### ***Эффект квантового конфайнмента***

Эффекты квантового конфайнмента описывают электроны при учете их энергии связи на уровнях в атоме, потенциальных ям, валентных зон, зон проводимости и запрещённых зон. Эффект квантового ограничения наблюдается, когда размер частицы слишком мал, чтобы быть сопоставимым с длиной волны электрона. Очевидно, что удержание электрона и дырки в нанокристалле в

значительной степени зависит от свойств материала, а именно, от радиуса экситона Бора. [82]

Эффекты квантового ограничения в одном, двух или трех измерениях в твердых телах приводят к уменьшению числа разрешённых электронных уровней. Соответственно, оптическое поведение низкоразмерных систем, также зависящее от природы экситонов, полностью отличается от такового для объёмного материала.

В случае наночастиц с диаметром около 2–10 нм ширина запрещённой зоны увеличивается из-за эффекта квантового размера по сравнению с объёмным полупроводником, и это приводит к различным флуоресцентным эффектам.[83]

Квантовые точки (КТ) проявляют электронные свойства, промежуточные по сравнению с объёмными полупроводниками и изолированными молекулами. Оптоэлектронные свойства определяются их размером и формой и изменяются в зависимости от этих переменных. Например, когда КТ сравнительно большого размера около 5–6 нм возбуждаются фотоном с энергией  $h\nu$  (где  $\nu$  - частота падающего фотона), то они излучают энергию на длине волны оранжевого или красного цвета. Меньшие КТ излучают более короткие волны в синем или зеленом диапазоне. Как следствие, эти люминесцентные свойства могут быть специально настроены для получения желаемого результата путём изменения размера и формы точки. Рисунок 2.3 иллюстрирует изменение ширины запрещённой зоны КТ при изменении размера, а рисунок 2.4 его простейшая модель.

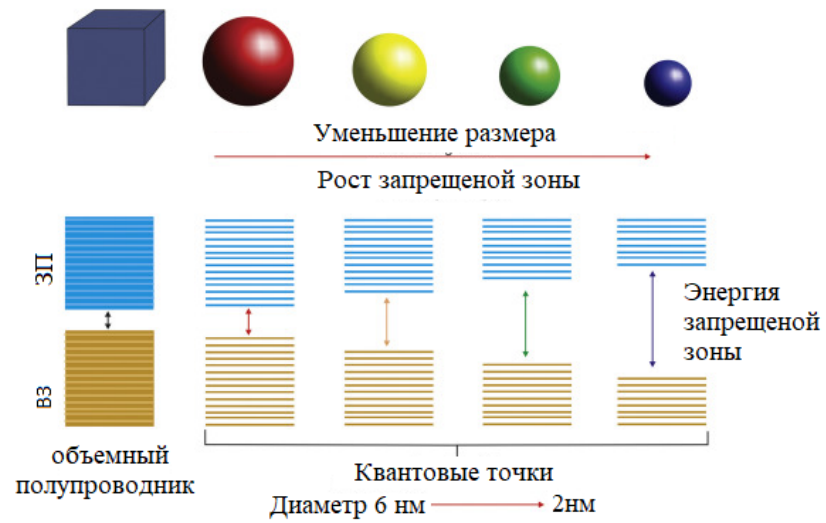


Рис. 2.3. Изменение ширины запрещённой зоны в квантовых точках при изменении их размера[83].

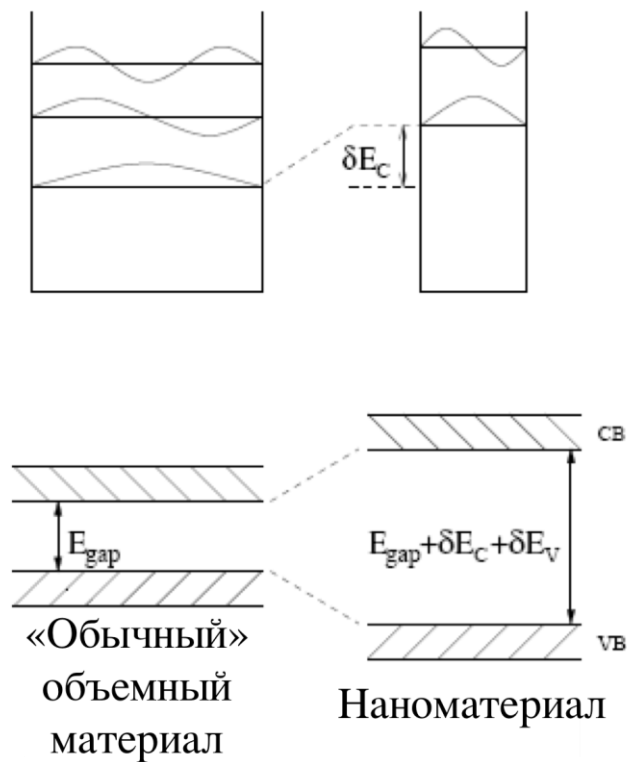


Рис. 2.4. Простейшая модель квантовых точек. [84]

#### ***2.4. Применение времяпролётной масс-спектропии вторичных ионов для изучения структуры многослойных нанокompозитов.***

В данной работе для изучения объемной структуры наноламинатных многослойных металл-диэлектрических покрытий применяли метод масс-спектропии вторичных ионов, который реализовали на приборе TOF.SIMS-5 фирмы IONTOF. По своим возможностям прибор является ионным 3D томографом. В этом приборе стандартным источником первичных ионов является высокопроизводительный источник ионов  $\text{Bi}^+$ , который используется для спектрометрии, пространственной визуализации химического состава и глубинного профилирования. Источник обеспечивает высокие токи анализа до 20 пА для спектрометрии обнаружения следовых концентраций различных химических элементов и их соединений и для построения так называемых глубинных профилей с высоким разрешением вплоть до обнаружения слоёв толщиной в несколько десятых нанометра.

Прибор оснащен колонной с двумя ионными источниками ( $\text{O}_2$  и Cs) DCS-S для построения глубинных профилей с применением двух пучков ионов. [90-92]

В эксперименте TOF-SIMS первичный ионный пучок пульсирует, чтобы получить хорошее массовое разрешение. Следовательно, плотность тока, а также результирующая скорость эрозии довольно низкая ( $<0,1$  нм/мин). Следовательно, профилирование глубины с помощью инструмента TOF-SIMS выполняется в так называемом режиме с двумя лучами. Пока первый луч распыляет кратер, второй луч постепенно анализирует дно кратера. Основным преимуществом режима двухлучевого излучения является возможность независимо регулировать параметры анализа и параметры распыления, например, комбинация пучка распыления низкой энергии  $\text{O}_2$  или Cs для увеличения выхода положительно и

отрицательно заряженных вторичных ионов с помощью высокоэнергетического, хорошо сфокусированного пучка кластера источника ионов жидкого металла (LMIG). Ещё одним преимуществом является возможность сочетания фазы анализа и распыления в одном цикле анализа. Дополнительное приспособление ионная колона с двумя источниками (DSC-S) представляет собой сильноточную ионно-оптическую колонну, к которой могут быть подключены два ионных источника, один источник электронов, используемый для нейтрализации зарядки диэлектрических образцов и один источник ионов цезия для термической ионизации.

В полупроводниковой промышленности ультратонкие плёнки, такие как диффузионные барьеры и слои с высоким  $k$ , все чаще производятся методом осаждения атомных слоёв (ALD). На рисунке 2.5 (б-в) показаны различные спектры низкоэнергетического ионного травления (LEIS), снятых после увеличивающегося числа циклов нанесения  $W_Nx C_y$  на кремний. Наблюдая за уменьшением количества кремния и увеличением сигнала вольфрама, можно ясно увидеть, что для замкнутого слоя  $W_Nx C_y$  необходимо 40 циклов осаждения методом ALD. Форма пика на низкоэнергетической стороне пика поверхности вольфрама  $W_Nx C_y SiO_x$  также показывает рост многослойных островков до достижения полного покрытия. Измеряя потери энергии, можно рассчитать минимальную и максимальную толщину пленки с точностью до нанометра.

При так называемом двухлучевом профилировании по глубине можно независимо оптимизировать анализирующий пучок и пучок распыления и измерять химические профили в 3D. На рисунке 2.5 (а, г) показан трёхмерный анализ процесса диффузии через поликристаллический оксид металла  $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,8}$ . Трёхмерные изображения показывают, что диффузия Cr, Fe и Y неоднородна по всему образцу. Реконструкция данных после анализа позволяет

разделить различные области на трёхмерном изображении. Следовательно, можно реконструировать различные профили из областей быстрой и медленной диффузии, чтобы представить подробную информацию о процессе диффузии.

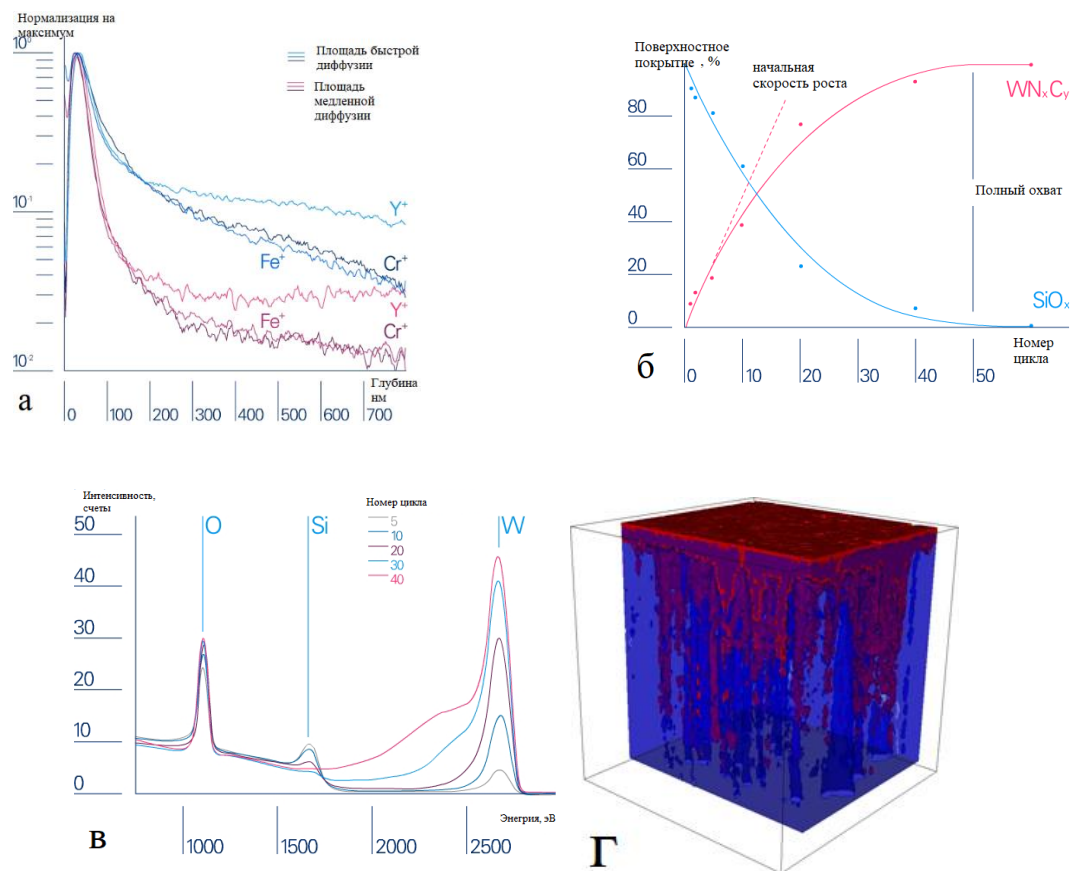


Рис. 2.5 Объёмное изображение диффузии Cr, Fe (красный) и Ga (синий) [94-96]

Высокое разрешение и высокая точность по массе, хорошее отношение «сигнал/шум» обеспечивают чувствительность вплоть до  $10^7$  -  $1 \cdot 10^9$  атомов/см<sup>2</sup>. Количественная оценка выполняется с использованием внешних стандартов с точностью, сопоставимой с другими методами, такими как TXRF (Рентгенофлуоресцентная спектроскопия полного отражения) или ICP-MS (Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой).

## **2.5. Заключение по литературному обзору**

Использование эффекта аномального снижения теплопроводности для МДМНП позволяет отражать тепловое инфракрасное излучение до 90% и реализовать высокую износостойкость и термобарьерность для оптических фильтрующих покрытий. Таким образом, разрабатываемые в рамках данной работы оптически прозрачные ионно-плазменные покрытия в полной мере будут реализовывать комплекс особых физических свойств наноструктурированных материалов: высокая прочность, абразивная и коррозионная износостойкость в сочетании с термобарьерными свойствами, настраиваемым окном пропускания излучения с определенным диапазоном длин волн, соответствующих максимальной эффективности фотоэлектрических преобразователей.

Рассмотренные ранее способы исследования твердых тел имеют бесспорные преимущества для понимания и изучения свойств наноматериалов, также на сегодняшний день обнаруживают всё новые возможности их применения в данной области. Это сопряжено с их высокой глубинной чувствительностью. Эти способы дают возможность исследовать слои начиная от 1-го атома. Так как большое значение для наноматериалов имеют как внешние, так и внутренние границы раздела.

## **3. Материалы и методы**

### **3.1. Многослойные гетероструктурные покрытия на основе $TiAlN/Ag$ и $Al_2O_3/Ag$ , полученные методом магнетронного напыления**

Изучаемые покрытия  $TiAlN/Ag$ ,  $Al_2O_3/Ag$  наносились на подложки из чистого Si, Co и Fe методом магнетронного напыления при постоянном токе. Для получения данных структур использовалась система мишенями  $Ti_{50}Al_{50}$  (99,95% чистоты), Al

(99,95 % чистоты) и Ag (99,95% чистоты). Внутренний вид рабочей камеры установки магнетронного напыления представлен на Рисунке 3.1 [74].

Толщины слоёв изменялась от 1 нм до 150 нм в зависимости от времени напыления соответствующего слоя. Для всех образцов был нанесен защитный слой из 100-150 нм диэлектрика, а также слой для улучшения адгезии к подложке.

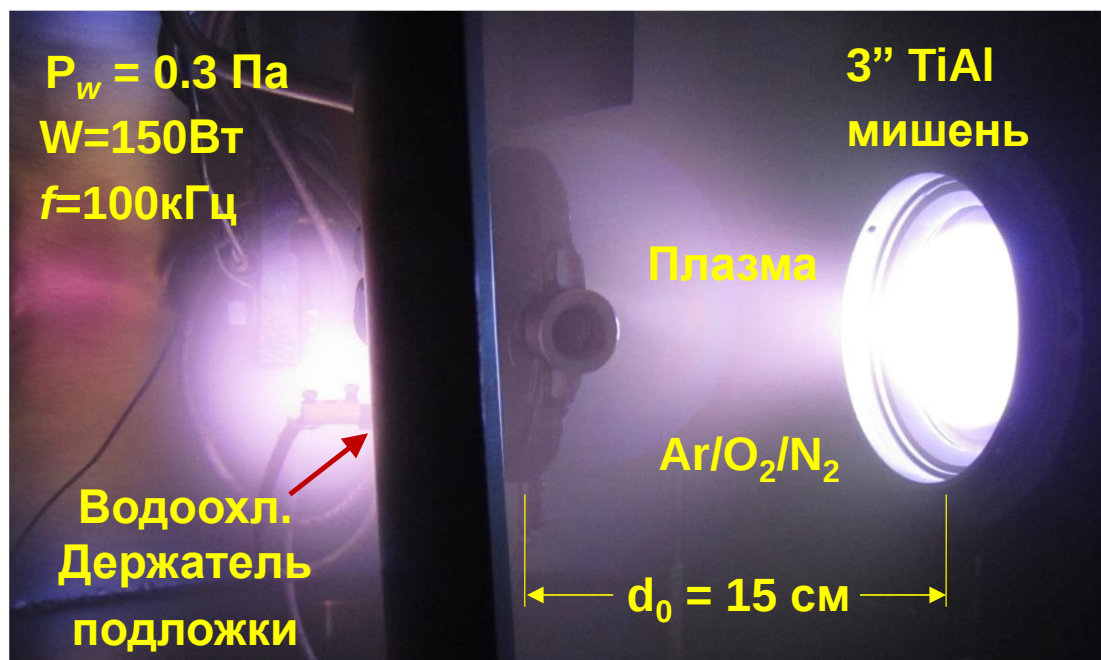


Рис. 3.1. Рабочая микрокамера магнетронного напыления[99].

Таблица 3.1. Параметры архитектуры многослойных покрытий на основе TiAlN/Ag для исследования влияния наноструктурирования на теплопроводность материала [74].

| <b>Обозначение</b>    | <b>Толщина<br/>защитного<br/>слоя, нм</b> | <b>Толщина<br/>серебра,<br/>нм</b> | <b>Толщина<br/>TiAlN<br/>слоя, нм</b> | <b>Число<br/>бислоёв</b> | <b>Толщина<br/>многослойного<br/>покрытия, нм</b> | <b>Общая<br/>толщина,<br/>нм</b> |
|-----------------------|-------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|
| TiAlN-500nm           | 100                                       | 0                                  | 500                                   | 1                        | 500                                               | 600                              |
| Ag/TiAlN<br>40/40 X06 | 100                                       | 40                                 | 40                                    | 6                        | 480                                               | 580                              |
| Ag/TiAlN<br>20/20 X12 | 100                                       | 20                                 | 20                                    | 12                       | 480                                               | 580                              |
| Ag/TiAlN<br>10/10 X24 | 100                                       | 10                                 | 10                                    | 24                       | 480                                               | 580                              |
| Ag/TiAlN<br>20/40 X08 | 100                                       | 20                                 | 40                                    | 8                        | 480                                               | 580                              |
| Ag/TiAlN<br>5/10 X33  | 100                                       | 5                                  | 10                                    | 33                       | 495                                               | 595                              |
| Ag/TiAlN<br>80/80 X03 | 100                                       | 80                                 | 80                                    | 3                        | 480                                               | 580                              |

|                       |     |    |     |    |     |      |
|-----------------------|-----|----|-----|----|-----|------|
| TiAlN-<br>1000nm      | 100 | 0  | 960 | 1  | 960 | 1060 |
| Ag/TiAlN<br>30/30 X12 | 100 | 30 | 30  | 12 | 720 | 820  |
| Ag/TiAlN<br>10/20 X16 | 100 | 10 | 20  | 16 | 480 | 580  |

Таблица 3.2. Состав многослойных покрытий для исследования особенностей электронной и фононной структуры. [74]

| Обозначение<br>образца | Количество<br>бислоёв, шт | Толщина<br>индивидуального<br>слоя TiAlN, нм | Толщина<br>индивидуального<br>слоя Ag, нм | Суммарная<br>толщина<br>покрытия, нм |
|------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|
| 3BL                    | 3                         | 150                                          | 150                                       | 1050                                 |
| 6BL                    | 6                         | 150                                          | 15                                        | 1140                                 |
| 6BL*                   | 6                         | 40                                           | 40                                        | 580                                  |
| 35BL                   | 35                        | 15                                           | 15                                        | 1050                                 |

### **3.2. Методы исследования структуры, фазового состава и электронной структуры изучаемых наноматериалов**

#### **3.2.1. Рентгеновская дифрактометрия**

Исследование кристаллической структуры и фазового состава многослойных МДМ покрытий TiAlN/Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag.

Дифрактометр D5000 (BRUKER AXS) с источником первичного излучения Cu K $\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Угол отражения от 30 до 80°.

#### **3.2.2. Сканирующая просвечивающая микроскопия**

Изготовление поперечных шлифов для осуществления анализа микроструктуры и морфологии многослойного металл-диэлектрического покрытия при использовании сканирующей просвечивающей электронной микроскопии СПЭМ (STEM).

#### **3.2.3. Электронная спектроскопия**

Электронный спектрометр ECALAB MK2 (VG) с полусферическим анализатором энергии. Разрешением 0,6 эВ для линии Au4f. Монохроматизированный источник рентгеновского излучения Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$ ). Параметры съёмки спектра выбирались из соображений достижения наилучшего энергетического разрешения и отношения сигнал/шум. [74]

##### **3.2.3.1. Подготовка образцов к исследованиям методами электронной спектроскопии**

Поверхность образцов очищали методом ионного травления с энергией первичного пучка ионов Ar<sup>+</sup> 8 кэВ, токе образца 20 мкА в вакууме 10<sup>-5</sup> Па. [74]

### **3.2.3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Энергетические положения различных электронных уровней нанослоёв Ag в гетероструктурных покрытиях Ag/TiAlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag в широком диапазоне размеров были исследованы методом РФЭС. [75]

Компенсация зарядки диэлектрических образцов достигалась путем включения пушки медленных электронов с первичной энергией  $E_0 = 30 \text{ эВ}$ .

Тонкую структуру фотоэлектронных линий анализировали с использованием программного обеспечения UNIFIT 2007 [100].

Рабочая функция спектрометра  $WF = 3,1 \text{ эВ}$  была найдена с помощью стандартной процедуры калибровки.

### **3.2.3.3. Спектроскопия потерь энергии электронов в режиме отражения**

Метод СПЭЭ в режиме отражения (REELS) применялся для изучения плазмонной структуры МДМ многослойных покрытий. Для улучшения качества и области исследования образца изготавливался косой шлиф при помощи пушки травления ионами  $\text{Ar}^+$  под углом к поверхности  $0,05^\circ$ . На рисунке 3.2 представлен образец после изготовления косого шлифа. [74]

Первичной энергией электронов  $E_0 = 1450 \text{ эВ}$ .

Щель полусферического анализатора C3,  $\text{CAE} = 5 \text{ эВ}$ ,

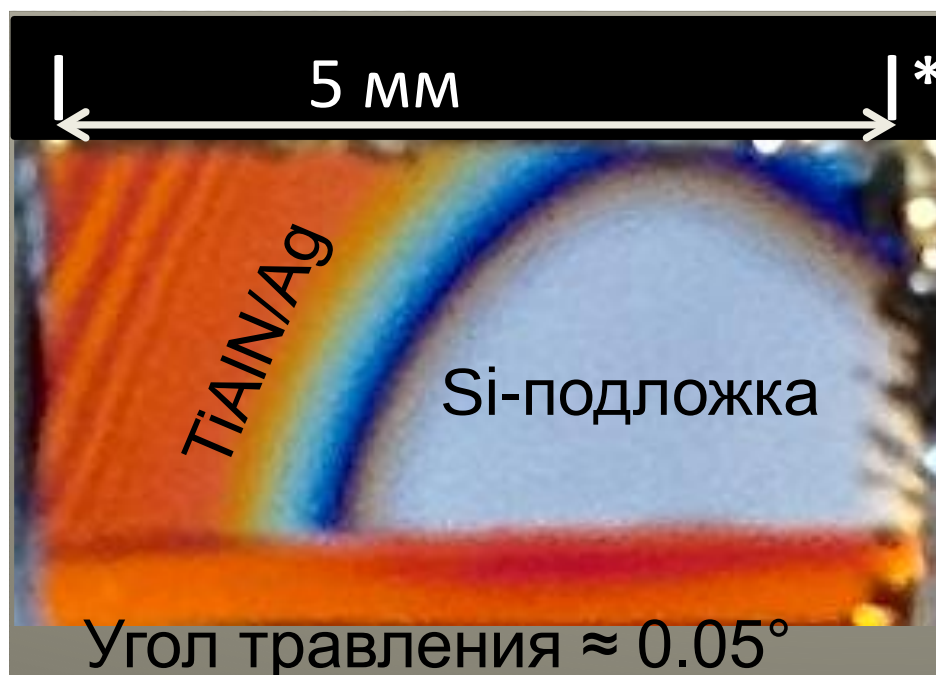


Рис. 3.2. Внешний вид образца многослойного покрытия Ag/TiAlN после наклонного травления ионами  $\text{Ar}^+$

#### 3.2.3.4. Сканирующая электронная микроскопия характеристических потерь электронов

Источник электронов пушка LEG-200.

Диаметр пятна 200 нм и энергией первичного пучка 1450 эВ (для получения изображения в упруго рассеянных электронах).

Для проверки химического состава и анализа поверхности использовались Оже- электроны.

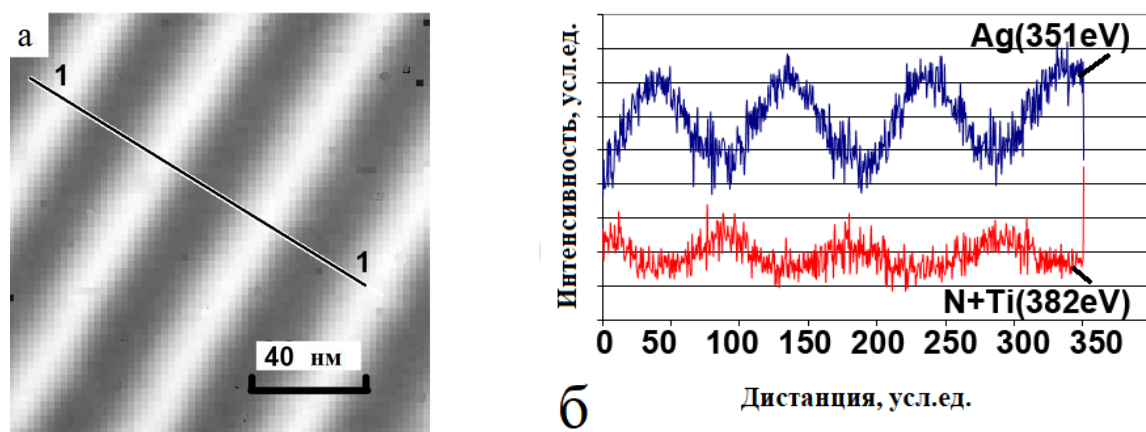


Рис. 3.3. а — изображение в упруго-рассеянных электронах наклонного шлифа при увеличении  $\times 2000$ ; б — композиционный профиль, полученный методом спектроскопии Оже-электронов (AES) вдоль направления 1-1 на рисунке (а)

Рисунок 3.3 (а) показывает распределение интенсивности линий серебра, азота и титана вдоль направления 1-1, видно, что вдоль этого направления 4 бислая.

### 3.2.3.5. Спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения

Источник медленных монохроматизированных электронов EMU-50 с энергией первичного пучка  $E_0 = 17$  эВ.

Линия упруго рассеянных электронов от монокристалла графита имела полуширину порядка 17 мэВ.

Межзонные и внутризонные электронные переходы в гетерофазных МДМ покрытиях. Регистрация спектров в диапазоне энергий 9,5–17 эВ. [89]

### 3.2.3.6. Измерение теплопроводности металл-диэлектрических покрытий

Теплопроводность покрытий была измерена методом импульсной лазерной фототермической рефлектометрии, которая подробно описана в работе [133].

#### **4. Влияние уменьшения характерных размеров в нанообласти на электронные и решёточные механизмы теплопередачи в многослойных покрытиях «металл-диэлектрик» в системе $\text{Ag}/(\text{TiAl})\text{N}$**

Спектроскопия плазмонных потерь и плазменная микроскопия позволила измерить характерные энергии потерь плазмонов и их поверхностное распределение. 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 плазмонных возбуждений. Положения краёв спектральных профилей отражения на длинных и коротких волнах коррелируют с энергиями плазмонов и особенностями их пространственного распределения. Плазмонный резонанс и аномально низкая теплопроводность в метаматериале с толщиной слоя Ag ниже 23 нм. Результаты подчеркивают важную роль различных механизмов теплообмена между фазами металл-диэлектрик (MI) и диэлектрик-металл(IM): асимметрия плазмон-поляритонных взаимодействий на верхней и нижней границах слоя Ag и асимметрия распространения фононов продольных (LA) и поперечных (TA) через границы раздела. Многослойное наноламинатное покрытие на основе нитрида и серебра  $(\text{TiAl})\text{N}/\text{Ag}$  может найти применение в разработке оптических фильтров и устройств преобразования фотоэлектрической энергии и т. д.

##### ***4.1. Влияние плазмонной структуры многослойных покрытий $\text{Ag}/(\text{TiAl})\text{N}$ на отражение света в системе***

#### 4.1.1. Моделирование оптических свойств многослойных тонкопленочных нанокомпозитов $Ag/(TiAl)N$

Для восстановления оптических постоянных после получения спектров отражения света использовалась модели Друде-Лоренца (DL) и метод переноса матриц (ТММ). Такая подгонка основана на алгоритме Левенберга-Марквардта для процедуры поиска наилучшего решения.

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

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \omega_p^2 \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega G_j}, \quad \omega_0 = 0, \quad (4.1)$$

где  $\omega_p$  – объемная плазменная частота,  $c^{-1}$ ;  $\omega$  – основная частота света,  $c^{-1}$ ,  $\omega_j$  – 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:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad (4.2)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}}$$

Коэффициент отражающей способности поверхности определяли, как:

$$R(T_e, T_p, \omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.3)$$

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

$$n^2 = \frac{1}{2} \left[ \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v_m^2} \right)^2 + \left( \frac{v_m}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v_m^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + v_m^2} \right) \quad (4.4)$$

$\omega_p$ - определяет объемную плазмонную частоту материала,

$$\omega_p = \sqrt{N \cdot e^2 / \varepsilon \cdot m_{eff}}, \quad (4.5)$$

где  $N$ ,  $\varepsilon$  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.

Для следующих задач экспериментально исследовалось, изменение частоты и пространственного распределения возбужденных плазмонов при переходе слоёв МДМ покрытия в нанобласть.

#### **4.1.2. Получение образцов**

Многослойные гетерофазные МДМ покрытия Ag/TiAlN с различной толщиной отдельных слоёв были изготовлены методом магнетронного распыления. Толщина отдельных слоёв находилась в области от 1 до 100 нм и контролировалась временем нанесения, так же все образцы были покрыты защитным слоем диэлектрика. В таблице 3.1 представлены параметры архитектуры исследуемых покрытий. На рисунке 4.1 представлен пример исследования химического состава многослойного покрытия методом времяпролетной масс-спектропии. На рисунках (а-д) показаны характерные линии масс серебра, алюминия, титана и азота, а также распределение этих элементов по глубине покрытия. На рисунке 4.1.(е) показано 3-мерное распределение этих элементов в образце.

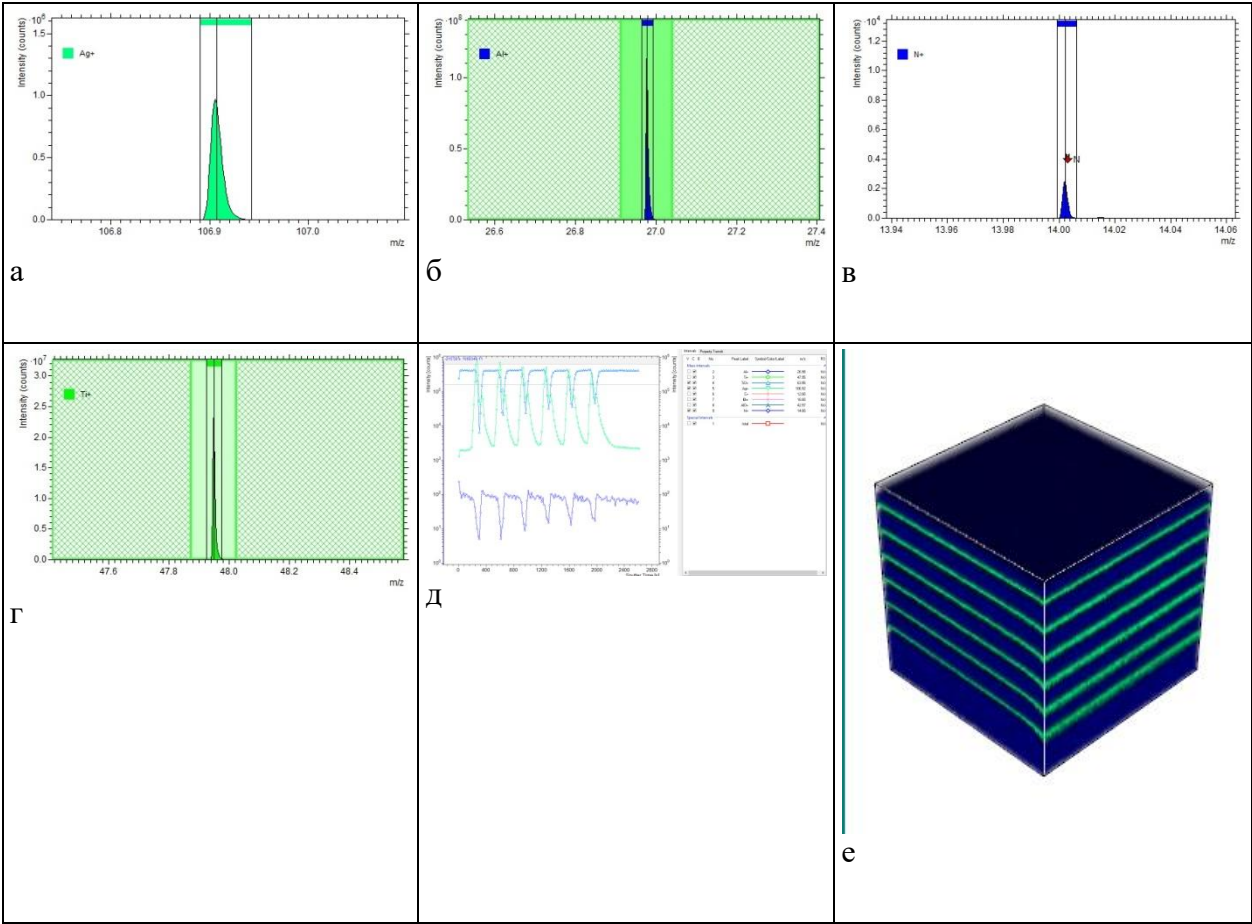


Рис. 4.1. Реконструкция распределения серебра, алюминия, азота и титана в 3-мерном объеме слоя от образца №2. Размер горизонтальных ребер куба соответствует 250 мкм, по вертикали — 500 нм.

Таблица 4.1 Параметры архитектуры многослойных покрытий на основе TiAlN/Ag

| Образец № | Толщина<br>одного слоя<br>TiAlN, нм | Толщина<br>одного слоя<br>Ag, нм | Количество<br>бислоёв<br>TiAlN/Ag | Общая<br>толщина<br>покрытия, нм |
|-----------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1         | 40                                  | 40                               | 06                                | 480                              |
| 2         | 40                                  | 20                               | 08                                | 480                              |
| 3         | 20                                  | 20                               | 12                                | 480                              |

|   |     |    |    |     |
|---|-----|----|----|-----|
| 4 | 20  | 10 | 16 | 480 |
| 5 | 10  | 5  | 33 | 495 |
| 6 | 580 | 0  | 1  | 580 |

4.1.3. Экспериментальное изучение плазмонных потерь.

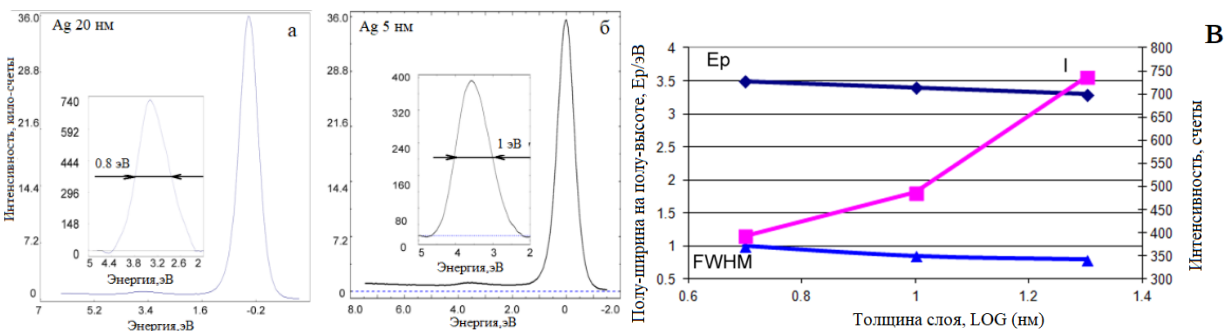


Рис. 4.2. Спектры потери энергии электронов (EELS) слоёв Ag в многослойных покрытиях Ag/TiAlN 20/20 (а) и 5/10 (б); зависимость параметров поверхностного плазмона: энергии- $E_p$ , полуширины (FWHM), интенсивности-  $I$  от толщины слоёв Ag (5, 10, 20 нм) (в)

На рисунках 4.2 (а – б) показаны спектры потери энергии электронов (EELS) для слоёв Ag в многослойных покрытиях Ag/TiAlN различной толщины после их нормализации по интенсивностям упругих пиков. Вставки на этих фигурах представляют увеличенные изображения поверхностных плазмонных пиков. Видно, что интегральные интенсивности, энергии и полуширины линий плазмонных потерь различны для этих покрытий. График на рисунке 4.2 (в) отображает зависимости этих параметров от толщины слоя Ag. 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 (4.5). Это

противоречие может быть объяснено с учетом особенностей электронной структуры серебра как благородного металла. Для объяснения было необходимо привлечь уже ранее полученные результаты по влиянию наноструктурирования серебра на его электронную структуру. Было установлено, что взаимодействие проводящих 5s и 4d электронов серебра с ионным остовом изменяет число свободных электронов и, как следствие, диэлектрическую функцию  $\epsilon_d(\omega)$ .

Согласно [104-106] в присутствии d-электронов, характеризующихся зависящей от частоты диэлектрической функцией  $\epsilon_d(\omega)$ , теоретически рассчитанная энергия поверхностного плазмонного d-экранирования в слое Ag зависит от объёмной энергии плазмонов  $\omega_p$  как

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d(\omega_s)}} = 3.62 \text{ eV} \quad (4.6)$$

Энергии плазмонов 3,5 эВ, 3,4 эВ и 3,3 эВ соответствовали толщинам слоёв Ag 5 нм, 10 нм и 20 нм соответственно. Энергия плазмона имела бóльшую 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. Как было установлено ранее в [107], 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 бóльшую энергию возбуждения, как это наблюдается при уменьшении толщины слоя Ag в нанометровом диапазоне. Такой рост энергии плазмона при наноструктурировании был продемонстрирован ранее в [108,109] для кластеров серебра. Этот четко определённый сдвиг плазмонного пика к более высокой частоте также называют «синим сдвигом».

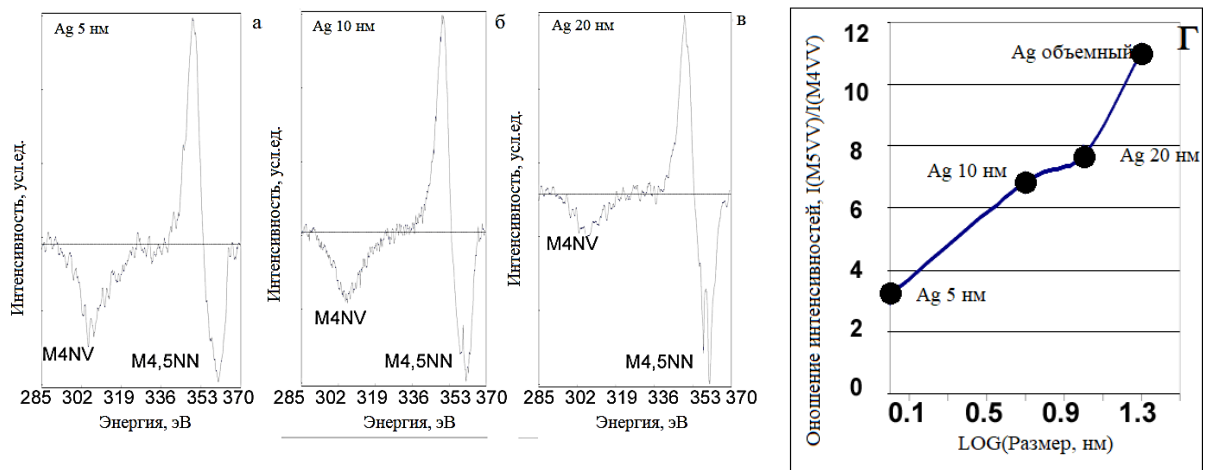


Рис. 4.3. а – в — Оже-спектры слоя Ag в многослойных покрытиях Ag/TiAlN); г — зависимость отношения  $I_{\text{Ag M4,5NN}}/I_{\text{Ag M4NV}}$  от толщины слоя Ag и для объёмного стандарта Ag (г)

Анализируя интенсивность пиков Ag MNN на Оже-спектрах слоёв Ag, видим, что отношение интенсивностей (I) линий M5VV и M4VV, а именно – ( $I_{M5VV}/I_{M4VV}$ ) растёт с уменьшением их толщины (рисунок 4.3). Эти результаты указывают на то, что концентрация свободных электронов уменьшается в ряду нанослоёв Ag от более толстых к тонким. В однородной системе s-d валентных электронов (5s и 4d электронов для Ag) поверхностная энергия плазмона  $\omega_s$  изменяется за счёт локализации 5s-электронов, что видно при уменьшении толщины слоя Ag. Такой экранирующий эффект 5s-электронов, и полученное экспериментальное значение энергии плазмона 3,1-3,5 эВ хорошо согласуется с теоретическими расчетами [101].

На рисунке 4.3 (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  $\tau$ , обусловлено его адсорбцией электронами, переходящими из одной зоны в другую. Величину, обратную времени жизни

плазмона, можно легко выразить через оптические константы  $n$  (коэффициент отражения) и  $k$  (коэффициент ослабления) как:

$$\frac{1}{\tau} = nk\omega \quad (4.7)$$

#### ***4.1.4. Особенности плазмонных возбуждений в тонких слоях серебра, окруженных нитридом TiAlN***

Плазмонная сканирующая электронная микроскопия позволяет исследовать пространственное возбуждение свободных электронов, возникающее под действием внешнего излучения. В электронном спектрометре такое внешнее воздействие реализовывали, облучая образцы пучком электронов с энергией порядка 1400 эВ. При резонансной энергии порядка 3 — 4 эВ на спектре потерь энергии наблюдали пик плазмонных потерь. Настроив анализатор спектрометра на характеристическую энергию в режиме электронной отражательной микроскопии, можно было визуализировать распределение интенсивностей плазмонных возбуждений по поверхности образца. Микроструктура углового травленного покрытия 20/20 Ag/TiAlN в упруго рассеянных электронах и двумерное распределение плазмонного возбуждения при резонансной частоте 3,45 эВ показаны на рисунке 4.4. Эти данные были получены с помощью СЭМ, АЭМ и плазмонной микроскопии. На рисунке 4.4 (а) показано изменение интенсивности Оже-линии Ag MNN и плазмонных возбуждений вдоль направления 1 — 1. Распределение интенсивности Оже-линий и плазмонов при частоте  $\omega_p$  позволяет представить симметрию распределения поверхностных плазмонов в поперечном сечении слоя Ag. В этом случае видно равномерное квазисимметричное распределение плазмонных возбуждений. Плазмоны возбуждаются в слое серебра со смещением к правой (нижней) границе раздела металл/диэлектрик. Рисунок 4.4 (б) получен из той же области, что и рисунок 4.4 (а), но показывает пространственное распределение возбуждённых плазмонов с резонансной энергией 3,45 эВ. На рисунке 4.4 (в) показана зависимость интенсивности плазмонов при

нескольких энергиях возбуждения вдоль направления 1–1, выбранного на рисунке 4.4 (а).

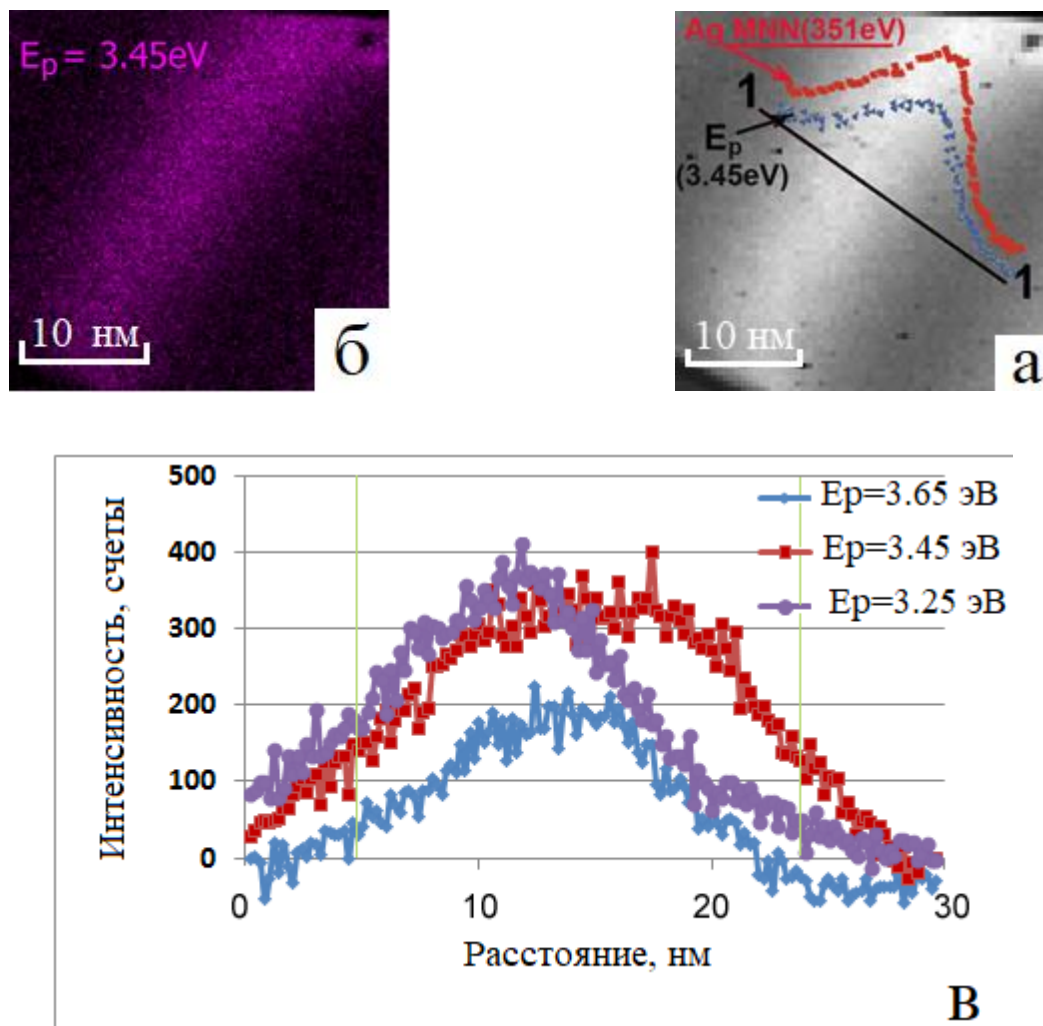


Рис. 4.4. Электронно микроскопическое изображение травленного под углом  $0,25^\circ$  покрытия 20/20 Ag/TiAlN. а – в упруго рассеянных электронах; б – при  $\Delta E = 3,45$  эВ; в – распределение интенсивностей плазмонов по линии 1-1 в зависимости от энергии плазмона  $E_p$ .

Плазмоны в сечении слоя Ag возбуждаются квазиравномерно в зависимости от его энергии. Когда энергия плазмона отличается от значения полного резонансного возбуждения  $-3,45$  эВ, его пик смещается к границе раздела, образуя антисимметричный тип распределения. 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 нм от границы раздела.

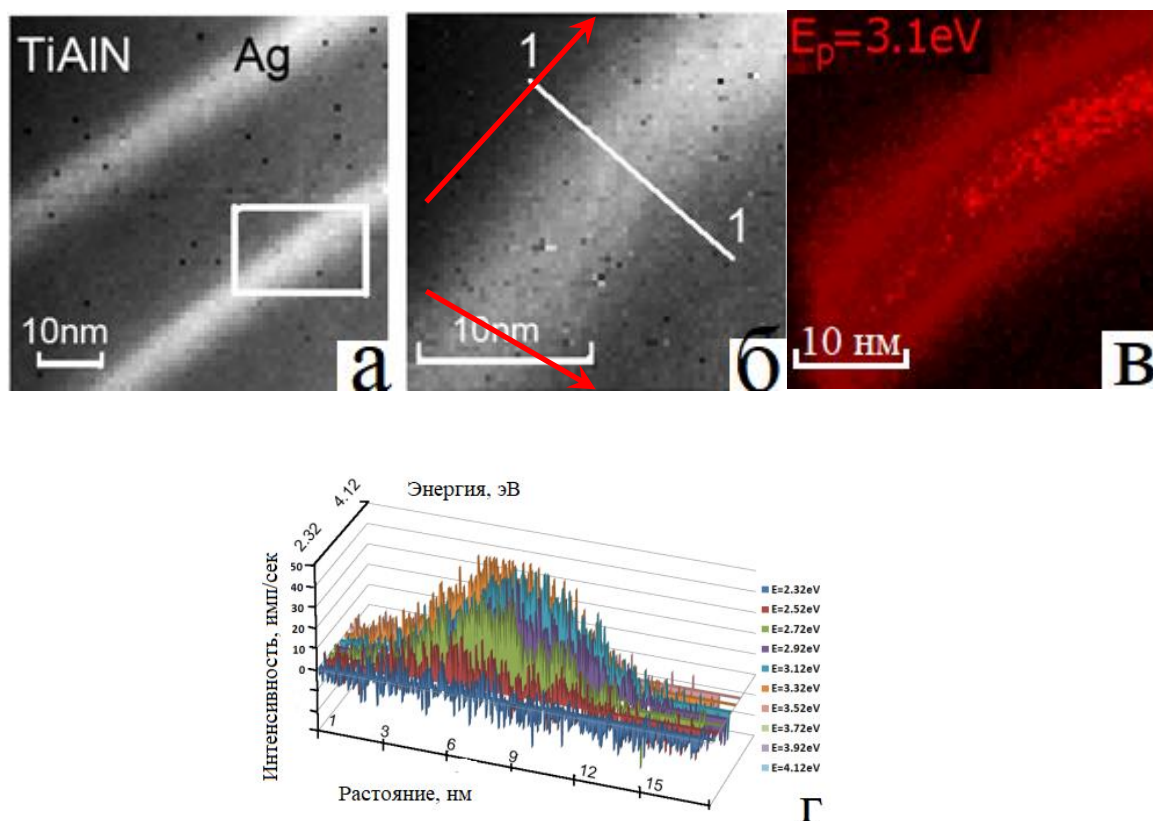


Рис. 4.5. Электронно-микроскопическое изображение травленного под углом  $14^\circ$  покрытия 10/20 Ag/TiAlN: а, б — изображения в упруго рассеянных электронах; в — карта распределения интенсивности плазмонных возбуждений в серебре при энергии 3,1 эВ; г — распределение интенсивностей плазмонных возбуждений по линии 1-1 для набора плазмонных энергий.

Эта неоднородность распределения интенсивностей плазмонов по сечению слоя возрастает с уменьшением толщины слоёв в многослойном покрытии Ag / TiAlN. На рисунках 4.5 (а, б) представлены изображения покрытия 10/20 Ag/TiAlN в упруго рассеянных электронах. Согласно рис. 4.5 (в, г), в поперечном сечении слоя Ag интенсивности плазмонных возбуждений сильно различаются в зависимости от их энергии. На рис. 4.5 (в) представлена картина плазмонных

возбуждений при  $\Delta E = 3,1$  эВ. Видно, что 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. Эти зоны разделены запрещёнными, в которых плазмонный резонанс мало заметен (см. рисунок 4.6 (в)). На рисунке 4.6 (в) видно, что различное плазмонное распределение формируется только при определённых величинах энергии. 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. В этом случае коллективные электронные колебания наблюдаются не только в металлическом слое, но и в диэлектрике. На рисунке 4.5 (в) показано, что плазмоны с энергиями 3,3–3,7 эВ проникают через границу раздела «металл-диэлектрик» на расстояние около 5 нм в покрытие со слоями Ag 10 нм. Когда плазмон возбуждается на границе металл-диэлектрик, коллективные электронные колебания вызывают локализованное электромагнитное поле. Это поле возбуждает слабо связанные  $Ti3d$  валентные электроны в слое  $TiAlN$  и формирует поляритонное возмущение.

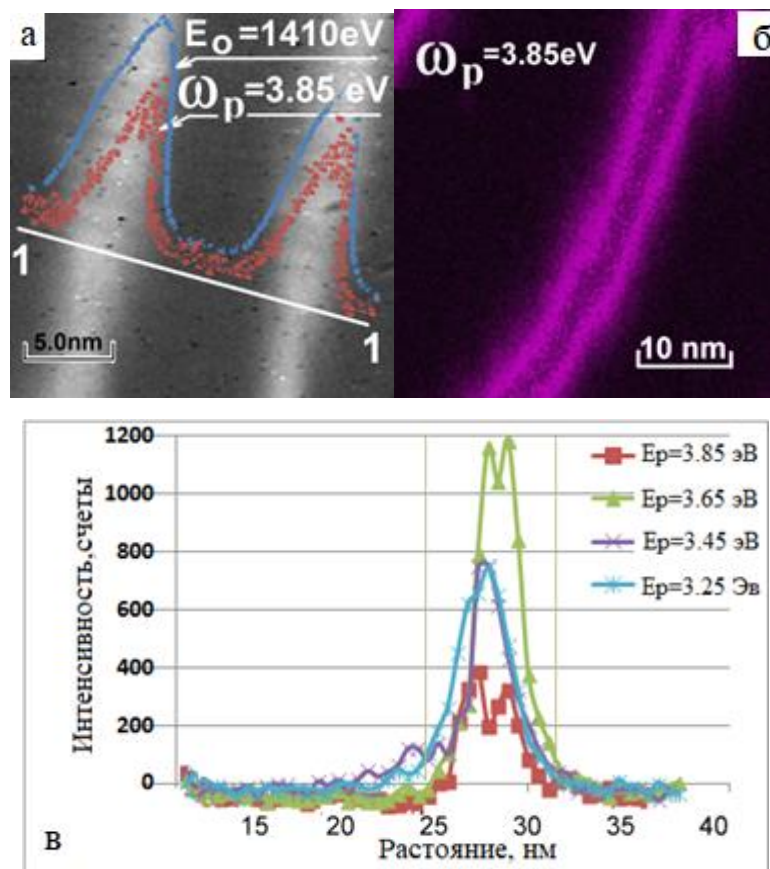


Рис. 4.6. Электронно-микроскопическое изображение травленного под углом  $0,25^\circ$  покрытия 5/10 Ag/TiAlN: а — распределения интенсивностей обратно рассеянных электронов (синий) и плазмона (красный) по линии 1-1; б — микроскопическое изображение плазмонов, полученное при потере энергии 3,85 эВ; в — распределение интенсивностей плазмонов по линии 1-1 в зависимости от энергии плазмонов.

Как показано на рисунке 4.6, дальнейшее уменьшение толщины слоёв Ag до 5 нм обеспечивает более сильную локализацию плазмонных возбуждений в слое металла. При конечных значениях толщины слоя электромагнитным взаимодействием между двумя фазами нельзя пренебрегать. По границам раздела «металл-диэлектрик» в слое диэлектрика предельно малой нанометровой толщины поверхностный плазмон-поляритон в одной фазе «чувствует» существование другого в противоположной фазе, происходит «отталкивание уровней» и дисперсионные кривые интенсивностей для поверхностного плазмон-поляритона,

локализованного на каждой из двух границ раздела, искажаются при взаимодействии этих волн. Такое сложное перекрытие плазмонных колебаний вдоль границ раздела создает объёмную неоднородность плазмонного возбуждения, наблюдаемую на рисунке 4.6 (в). Симметричная или антисимметричная форма пространственного распределения плазмонов зависит от их энергии. Мы наблюдаем симметричное изображение плазмонов при 3,65 и 3,85 эВ, а плазмоны при 3,45 и 3,25 эВ расположены антисимметрично. Плазмон-поляритонные взаимодействия в этой системе наблюдаются в тонкой граничной области не глубже 2-4 нм для антисимметричного плазмона при 3,25 эВ.

Плазмонная микроскопия показывает, что внешнее облучение планарных метаматериалов возбуждает электронную подсистему в слоях металла и в пограничной зоне диэлектрика. Уменьшение толщины отдельных слоёв сопровождается локализацией коллективных колебаний электронов. Они меняют антисимметричное пространственное распределение на симметричное в слоях серебра менее 10 нм. Таким образом, область возбуждений плазмонов локализуется, образуя неоднородное поле плазмонного резонанса в поперечном направлении с разрывами интенсивности. Можно предположить, что это расщепление обусловлено квантовыми эффектами, которые уменьшают количество резонансных энергий при взаимодействии внешнего потока энергии с материалом. Зона плазмон-поляритонных взаимодействий на границе нитрида уменьшается с 8 до 4 нм, при уменьшении толщины слоя Ag с 20 до 5 нм.

Эти наноразмерные особенности плазмонного резонанса могут напрямую влиять на оптические свойства многослойных тонкопленочных покрытий на основе Ag/TiAlN (отражение, пропускание и поглощение).

#### 4.1.5. Влияние плазмонного резонанса на оптические свойства Ag/TiAlN многослойных тонкопленочных покрытий различной архитектуры

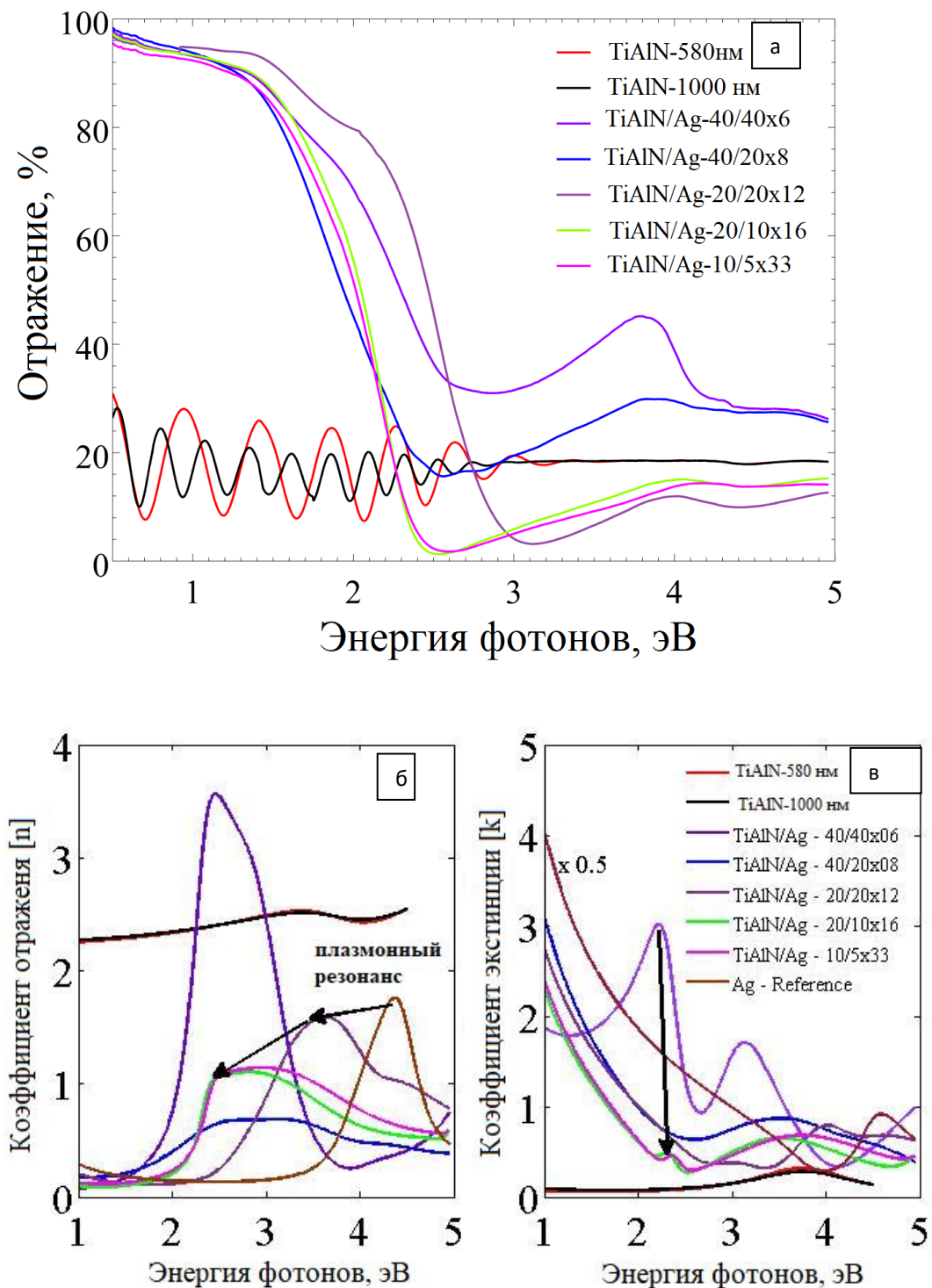


Рис. 4.7. а — Спектры отражения монослоя TiAlN (580 нм и 1000 нм) и многослойного тонкопленочного покрытия на основе Ag/TiAlN с различной

архитектурой,  $b$  — рассчитанная модель переноса матриц (показатель преломления  $n$ ),  $k$  — коэффициент экстинкции  $k$ .

Спектры отражения для покрытий с различной толщиной слоёв и числом «металл-диэлектрических» бислоёв представлены на рис. 4.7 (а). Видно, что каждое многослойное покрытие имеет свою полосу максимального подавления отражения в области частот  $\omega_0 = \lambda_0 / \hbar c$ , которая соответствует резонансной частоте возбуждения поверхностных плазмонов. В длинноволновой области при  $\omega < \omega_0$  коэффициент отражения растёт с уменьшением  $\omega$ , а порог отражения смещается в соответствии с изменением  $\omega_0$ . Резонансная частота адсорбции переходит в более длинные волны при увеличении числа бислоёв одинаковой толщины (рис. 4.7 (а)). Максимальный коэффициент пропускания в полосе длинных волн уменьшается с ростом числа бислоёв. Эта оптическая полоса присутствует для частот  $\omega > \omega_0$ . Рисунок 4.7 (а) демонстрирует комплексное влияние архитектуры Ag/TiAlN металл-диэлектрического покрытия на их отражательную способность. Так, покрытие из 40 нм слоёв Ag и TiAlN (ML-40/40x06 таблица 3.1) обладает отражательной способностью более 30% во всей исследованной полосе энергий фотонов. Антиотражающие свойства этого покрытия достаточно плохие.

Уровень отражательной способности, особенно вблизи  $\omega_0$ , значительно уменьшается, а ширина полосы пропускания увеличивается с утонением отдельных слоёв и увеличением их количества. Это хорошо видно при сравнении кривых отражения для покрытий 40/40x06, 20/40x06 и 5/10x33, где коэффициент отражения снижается до 30%, 15% и 1,0% соответственно. Увеличение числа слоёв в покрытиях с тонкими ( $\leq 10$  нм) слоями смещает полосу пропускания в длинноволновую область спектра с малым коэффициентом отражения. Таким образом, покрытие 5/10x33 адсорбирует свет с  $\lambda < 540$  нм (2,3 эВ) с эффективностью более 90%. Это покрытие фильтрует фотоны с длиной волны  $\lambda > 540$  нм. Важным свойством этих покрытий является ширина полосы адсорбции с низкими коэффициентами отражения. Сравнивая спектральные данные для покрытий с

различными толщинами слоёв, но приблизительно одинаковой общей толщиной  $h$  (ML 20 / 20x12,  $h = 480$  нм; ML 10 / 10x24,  $h = 480$  нм и ML 05 / 10x33,  $h = 495$  нм таблица 3.1), мы видим, что полоса адсорбции вблизи  $\omega_0$  расширяется с утонением слоёв Ag. Эта закономерность наблюдается и при сравнении ширины зоны плазмонного резонанса в этих покрытиях. Как ранее было показано на рис. 4.3, ширина плазмонного пика возрастает с уменьшением толщины слоя Ag в ряду: 20, 10 и 5 нм. Полуширина плазмонного пика или время жизни плазмонного возбуждения тесно связаны с оптическими константами (формула 4.7). Адсорбция света в планарных нанокompозитах Ag/TiAlN является результатом возбуждения плазмонных колебаний в слоях серебра, а также плазмон-поляритонных взаимодействий на границах раздела металл-диэлектрик. Энергия (или резонансная частота) и ширина зоны селективной адсорбции электромагнитного излучения коррелируют с энергетической зоной плазмонного резонанса в многослойном покрытии. На рисунке 4.7 (б) представлены результаты расчета коэффициентов преломления и экстинкции. Покрытие 20/20 при энергии около резонансной частоты плазмонного возбуждения  $\omega_0$  отражает около 70% падающего света. Как видно на рисунках 4.7 (б), оставшиеся 30% светового потока расходуются крайне неэффективно. При коэффициенте преломления ( $n$ ) = 3,5 этот световой поток поглощается покрытием: Коэффициент экстинкции ( $k$ ) = 3. Покрытия 20/10 и 10/5 имеют более благоприятные характеристики пропускания света при его минимальном поглощении.

Уменьшение толщины слоя Ag и увеличение числа МДМ (металл-диэлектрик-металл) бислоёв радикально изменяет эти оптические характеристики покрытия, что означает возможность настройки оптических свойств путем изменения его архитектуры.

Архитектура нанокompозитов позволяет контролировать отражение падающего света в спектральной полосе ИК-диапазона и его адсорбцию с очень небольшим отражением в видимом диапазоне. Спектр солнечного света имеет

высокую интенсивность в диапазоне энергий фотонов 2,0-3,0 эВ. Таким образом, контроль пропускания и отражающих свойств покрытий важен для многих применений, включая гелиоэнергетику. В данном случае прослеживается хорошая зависимость оптических свойств такого метаматериала с квантоворазмерными эффектами при возбуждении плазмонного и плазмон-поляритонного резонансов. На рисунке 4.8 представлены результаты компьютерного анализа результатов оптических измерений (рисунок 4.7 (б)) в соответствии с уравнениями (4.1) и (4.4). Установлено, что можно выделить несколько групп основных факторов, влияющих на оптические свойства МДМ покрытия.

Как было показано выше, плазмонный резонанс в Ag/TiAlN МДМ структуре имеет симметричный и антисимметричный характер в зависимости от толщины слоёв металла и частоты (энергии) плазмона. Эти экспериментальные наблюдения полностью подтверждаются имеющимися теоретическими расчетами [137]. Возникающие плазмонные колебания распространяются вдоль границ раздела металл-диэлектрик и в поперечном направлении. Естественно, что конфайнмент в большей степени влияет на распространение плазмонных колебаний в поперечном направлении. Таким образом, среди плазмонных возбуждений, возникающих в оптическом диапазоне длин волн, должны выделяться плазмонные колебания вдоль границ раздела, в поперечном направлении в слое серебра и те, которые возникают в диэлектрике в результате плазмон-поляритонного взаимодействия.

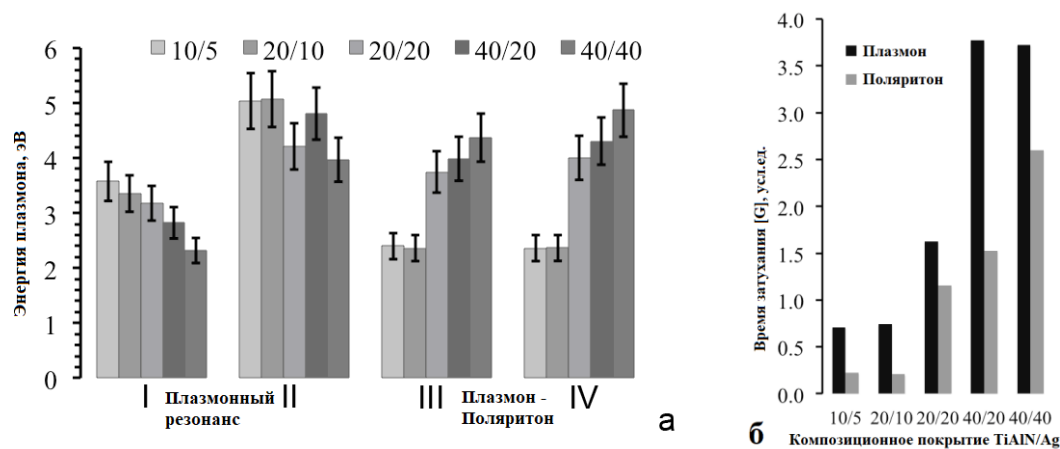


Рис. 4.8. Плазмонный резонанс в многослойных покрытиях TiAlN/Ag с различной комбинацией толщин отдельных слоёв: а — резонансная частота; б — коэффициент затухания (время затухания) для возбуждения плазмон-поляритонного взаимодействия.

Из рисунка 4.8 (а) хорошо видно, что существует по крайней мере несколько характерных возбуждений, которые играют важную роль в формировании оптических свойств многослойных покрытий. Первая группа (I + II) отвечает за поглощение электромагнитной волны плазмонами металлических слоёв. Эти плазмоны были обнаружены с помощью СПЭЭ (REELS) и отнесены к объёмным (II) и поверхностным (I) плазмонам. Визуализация объёмных плазмонов приведена на рисунках 4.5. Отметим, что энергия этой группы возбуждений увеличивается с уменьшением толщины отдельных слоёв. Это хорошо видно из сравнения распределений (I) и (II) на рисунке 4.8 (а). Это означает, что наноструктурирование в материале должно вызывать смещение края поглощения света в область ИК. Но, как мы видим на рисунке 4.7 (б), в зависимостях  $n$  и  $k$  есть ещё несколько функций. Существует пик около 2,5 эВ для «лучших» архитектур (10/5 и 20/10) нанокompозита, которые соответствуют не только возбуждению плазмонов, но и его дальнейшему распространению в объеме тонкого слоя TiAlN.

Итак, вторая группа возбуждений (III и IV с правой стороны рисунка 4.8 (а)) отражает проникновение плазмон-поляритона (ППП) из металлического слоя в диэлектрик. Частоты плазмонов, которые резонируют с электронами Ti3d в TiAlN,

зависят от толщины отдельных слоёв диэлектрика или металла. Такой вид резонанса даёт два края поглощения (например, члены Лоренца) с близкими резонансными частотами  $\omega_0$ , но с существенно отличающимся временем затухания  $G_i$ . Согласно расчетам, времена затухания как плазмонов, так и поляритонов (рис. 4.8 (б)) для композиций TiAlN/Ag 10/5 и 20/10 меньше в 4-5 раз, чем для композиций 40/40.

По мере уменьшения времени затухания, возбужденного поляритона, глубина проникновения плазмонов также уменьшается. Отражение света в этой области (см. Рисунок 4.7) с длинами волн резко снижается.

Здесь можно сделать вывод, что, когда характерный размер структурного элемента МДМ TiAlN/Ag стал ниже 20 нм / 20 нм, плазмон-поляритонный резонанс стал играть доминирующую роль в формировании оптических свойств вместо возбуждения плазмона для относительно «толстых» структур.

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

#### ***4.2. Особенности электронной структуры, электронных и фононных колебаний в многослойных наноламинатных покрытиях TiAlN/Ag.***

На рисунках 4.9 (а - в) показаны электронно-микроскопические изображения покрытий № 6, № 4 и № 5 (таблица 3.1), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Микрофотографии свидетельствуют об однородной структуре и равномерном распределении отдельных слоёв. Слои Ag имеют поликристаллическую структуру, в то время как слои TiAlN демонстрируют (нано)столбчатый рост. Фазы четко разделены, смешивания не наблюдается.

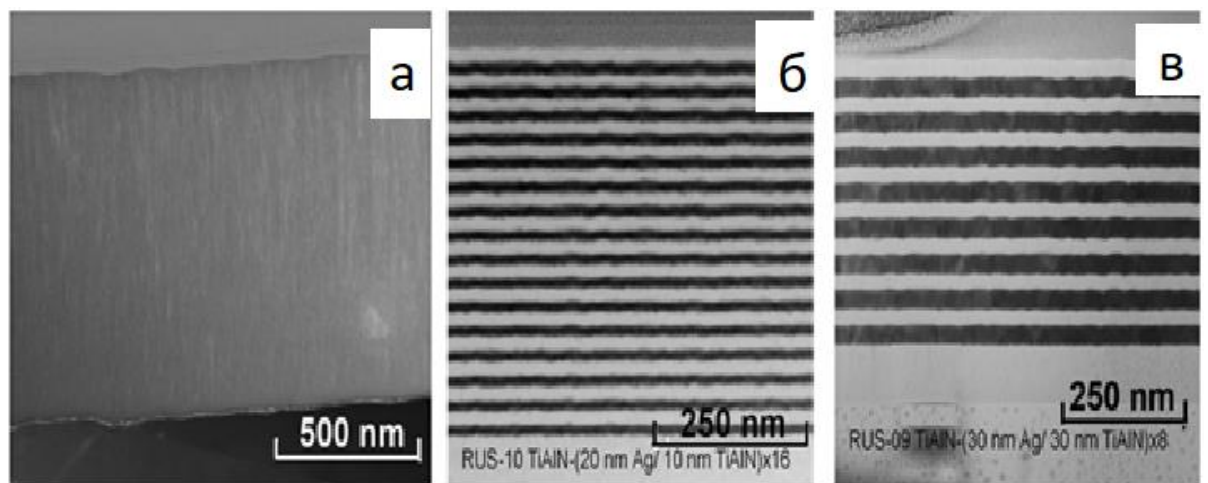


Рис. 4.9. ПЭМ-изображение покрытий TiAlN и Ag/TiAlN с различным составом, полученных методом магнетронного распыления постоянного тока: а — однородное покрытие TiAlN, б — образец # 4 (см. Таблицу 4.1), в — образец # 5 (см. Таблицу 3.1).

#### ***4.2.1. Влияние глубины трансграничного проникновения плазмон-поляритонного взаимодействия.***

На рисунке 4.10 представлены спектры потери энергии электронов, нормированные на интенсивность пика упруго-рассеянных электронов ( $E_0 = 1450$  эВ). Пик плазмонных потерь находится на расстоянии 3,0 - 4,0 эВ от линии обратно рассеянных электронов ( $E_0 = 1450$  эВ), как показано на рисунке 4.10. Энергия плазмона смещается к более высоким значениям, тогда как интенсивность плазмона ослабляется за счет уменьшения толщины слоя Ag, Электронная структура слоёв Ag трансформируется в нанометровом диапазоне толщины. Электронные состояния локализованы и расщеплены, как это было показано ранее на примере локализации 3d-электронов-электронов Ag и расщепления внутризонных переходов [138].

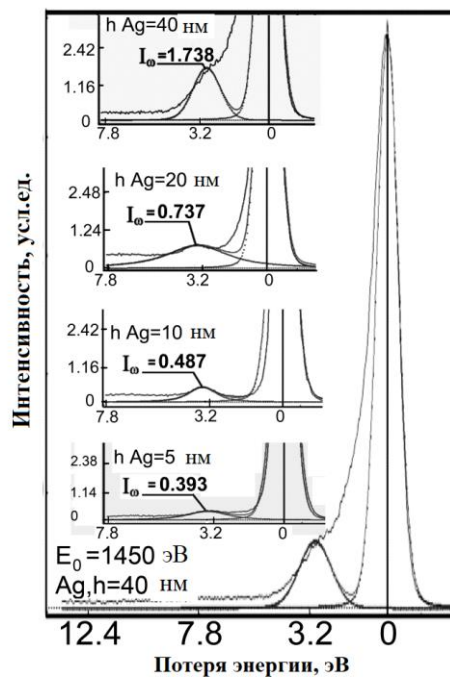


Рис. 4.10. Интенсивность плазмонного пика и энергии возбуждения в зависимости от толщины слоя Ag в многослойном нанокompозите TiAlN/Ag.

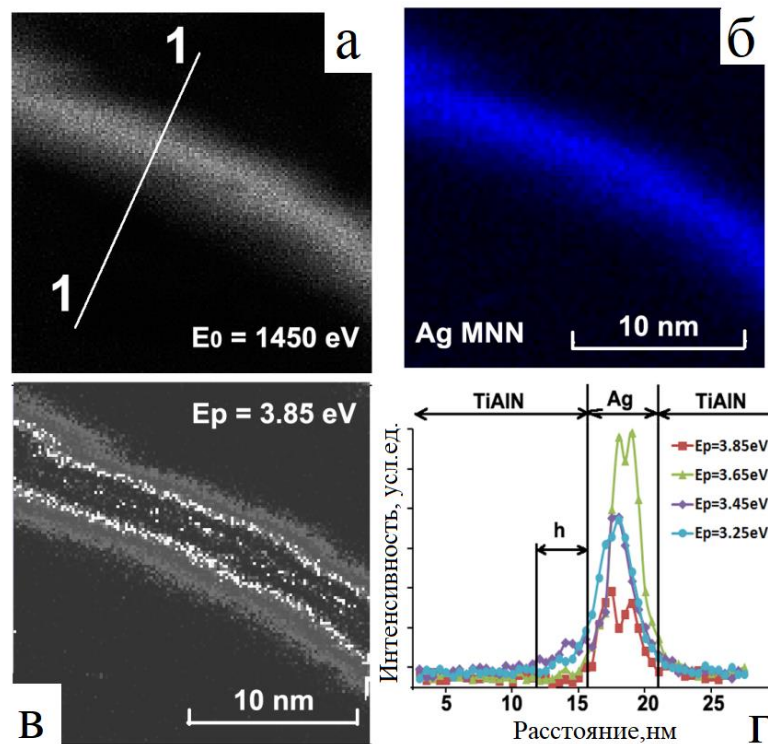


Рис. 4.11. Распределение интенсивностей на угловом срезе TiAlN/Ag (10/5 нм) с: а — изображение в упруго рассеянных электронах при  $E_0 = 1450$  эВ; б — линия AgMNN; в — распределение интенсивности плазмонного возбуждения при  $\Delta E =$

3,85 эВ в условиях симметричного плазмонного резонанса;  $\Gamma$  — распределение интенсивности плазмонных возбуждений вдоль линии сканирования в направлении (1 - 1) при разных энергиях резонанса.

Рисунки 4.11 (а - г) представляют собой иллюстративные электронно-микроскопические изображения наклонного среза многослойного покрытия TiAlN/Ag 20/5 нм, полученные в режиме упруго рассеянных электронов при энергии  $E_0 = 1450$  эВ, в характеристическом излучении серебра AgMNN (351 эВ) и пространственное и линейное распределение интенсивности плазмонного возбуждения при  $\Delta E = 3,85$  эВ соответственно. Из рисунка 4.11 (г) видно, что интенсивности плазмона в слое серебра при различных энергиях имеют различный вид и плазмоны возбуждаются как симметрично, так и асимметрично (вдоль направления 1–,1смотри рисунок 4.11 (а)). Эти экспериментальные наблюдения хорошо коррелируют с имеющимися теоретическими расчётами [139].

Антисимметричное плазмонное возбуждение при 3,25 и 3,45 эВ распространяется вдоль фазовых границ. Карта симметричного плазмонного возбуждения с энергией 3,85 эВ показана на рис. 4.11 (в).

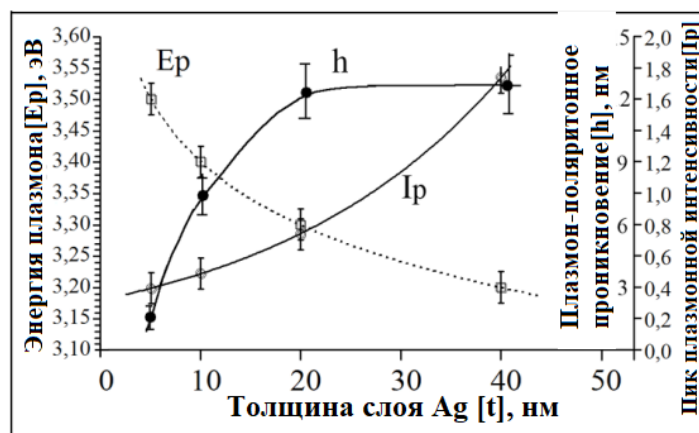


Рис. 4.12. Влияние толщины слоя Ag на энергию плазмонного пика –  $E_p$ , интенсивность  $I_p$  и глубину проникновения плазмон-поляритона  $h$  на границе металл/диэлектрик. (Электронная спектроскопия характеристических потерь энергии).

Основываясь на результатах относительно большого количества покрытий TiAlN/Ag с различной архитектурой, можно оценить интенсивность ( $I_p$ ), энергию ( $E_p$ ) плазмонных пиков и максимальную глубину проникновения плазмона ( $h$ ) в случае антисимметричного резонанса (Рисунок 4.12). Наблюдается рост энергии плазмонного резонанса с уменьшением размера элементов структуры, что хорошо согласуется с известными результатами [111- 113]. Как видно на рисунке 4.12, глубина трансграничного проникновения плазмон-поляритонного взаимодействия увеличивается при уменьшении энергии плазмона по мере того, как слой Ag становится толще. Это явление демонстрируется сравнением профилей плазмонов с энергиями 3,85, 3,65, 3,45 и 3,25 эВ на рисунке 4.11 (г). Низкоэнергетические плазмоны при 3,45 и 3,25 эВ имеют меньшую возможность индукции горячих носителей и термализации на нанометровых расстояниях. Аналогичная ситуация может быть найдена в других энергетических масштабах. Например, в более толстых слоях серебра энергия плазмонного пика уменьшается, его интенсивность возрастает и, следовательно, увеличивается глубина проникновения плазмон-поляритона (смотри Рисунок 4.10). Глубина трансграничного проникновения плазмон-поляритонного взаимодействия в слое TiAlN также зависит от интенсивности электромагнитного поля, создаваемого поверхностными плазмонами в приграничных объемах слоя Ag.

Поверхностные плазмон поляритонные (SPP) – взаимодействия могут быть результатом возбуждения слабосвязанных электронов в диэлектрике или металле.

#### 4.2.2. Изменение зонной структуры многослойного металл-диэлектрического покрытия.

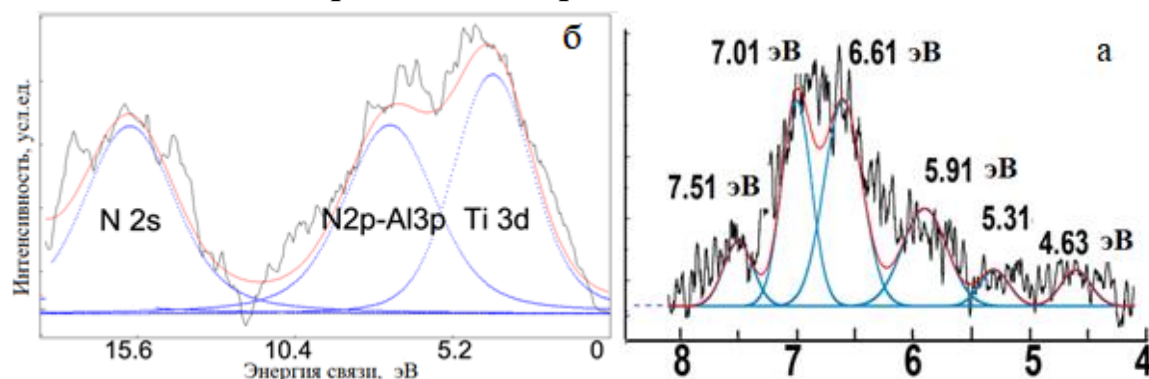


Рис. 4.13. Межзонные переходы, возбуждаемые в слое TiAlN 20 нм, полученные методом СПЭЭВР (HREELS) (а), и РФЭС (XPS)-спектр валентной зоны TiAlN (б).

На рисунке 4.13 (а) показан спектр межзонных переходов СПЭЭВР (HREEL) 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 [102]. Полученные нами данные находятся в хорошем соответствии с известными для более толстых слоёв нитрида титана-алюминия. Пик Ti 3d на фотоэлектронном спектре валентной зоны имеет энергию связи на 3,8 эВ ниже уровня Ферми (рисунок 4.13-б). Расщепление уровней Ti 3d и N2p-Al3d означает, что атомы алюминия и азота образуют ковалентные связи, в то время как атомы Ti организуют металлические связи в TiAlN. Можно полагать, что эти 3d электроны могут участвовать в трансграничном взаимодействии ППП (SPP).

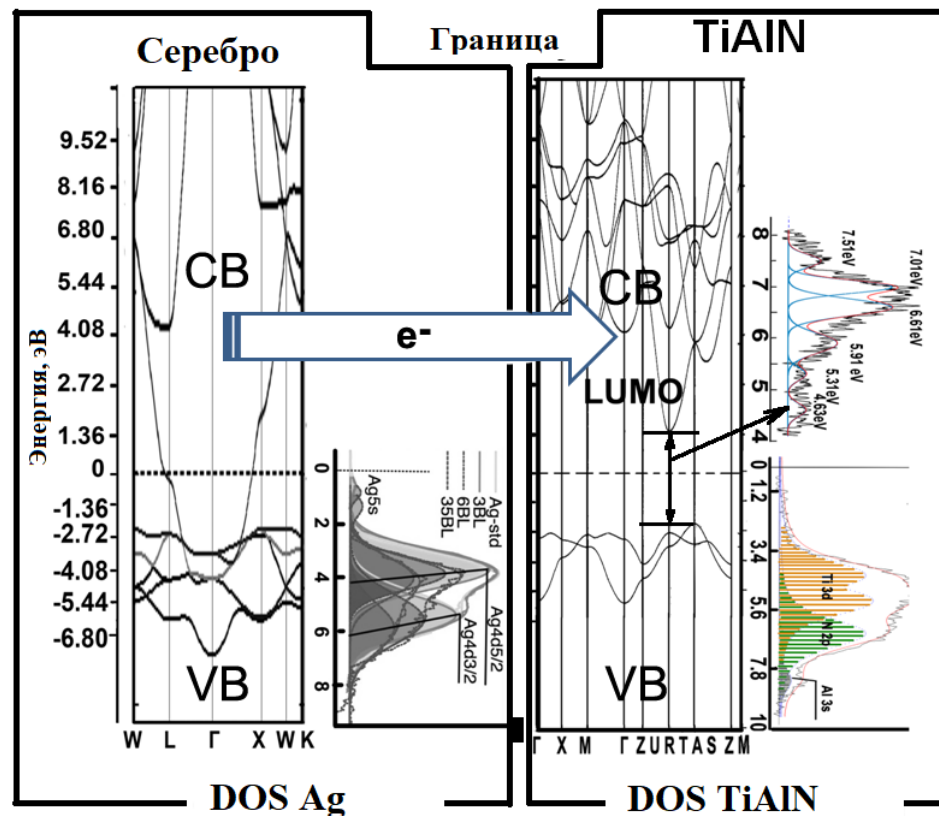


Рис. 4.14. Схема возбуждения ППП (SPP) на границе Ag - TiAlN. Зонные структуры Ag и TiAlN были взяты из [111] и [112] соответственно; запрещённая зона Ag из [113]; Межзонные переходы и ширина запрещённой зоны TiAlN были получены экспериментально (см. Рисунок 4.13).

Локализованное электромагнитное поле в слое серебра может возбуждать коллективные колебания свободных электронов в диэлектрике. Но ППП (SPP) - возбуждение Ti 3d-электронов должно реализоваться лишь при энергии, немного превышающей энергию запрещённой зоны. Другим более вероятным физическим механизмом трансграничного энергетического перехода ППП (SPP) является перенос электронов проводимости Ag между металлическим и диэлектрическим слоями. На рисунке 4.14 приведена схема предлагаемых механизмов возбуждения ППП (SPP) на границах в многослойном покрытии Ag/TiAlN,

На границе раздела двух слоёв под действием возбуждения от внешнего источника энергии электроны проводимости из металла могут инжектироваться в

зону проводимости TiAlN. Как было показано в работе [9], электроны Ag 5s локализованы в нанослоях серебра. Это ограничение уменьшает электронное обменное взаимодействие внутри зоны проводимости. Это объясняет уменьшение интенсивности и глубины проникновения SPP из Ag в TiAlN при уменьшении толщины слоя в области наноразмеров.

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. Этот барьер уменьшается благодаря наличию барьера Шоттки, который связывает металл и нитрид. Его ширина может составлять около 1,0 эВ, в частности она составляет 0,88, 0,92, 0,99 и 1,08 эВ для Au, Pd, Ni и Pt [116].

Эти электроны возвращаются обратно в металлический слой, увеличивая рассеяние энергии на границе раздела.

#### ***4.2.3. Влияние плазмон-поляритонного взаимодействия и конфайнмента на теплопроводность МДМ-материала***

Как было установлено (раздел 4.1.3), более тонкие металлические слои вызывают меньшее затухание плазмонных колебаний и, следовательно, уменьшают эффективную глубину плазмон-поляритонного взаимодействия. Уменьшение интенсивности и глубины плазмон-поляритонного взаимодействия означает значительное уменьшение концентрации электронов проводимости, что уменьшает вероятность передачи энергии от металла к диэлектрику на границах раздела. В нашем случае максимальная глубина проникновения плазмон - поляритон достигается при толщине слоя серебра 12 нм. Было показано, что глубина ППП (SPP) в диэлектрической среде  $\delta_d$  для серебра составляет примерно 22 нм [114]. Эти расчеты проводились без учета квантовых эффектов в слое Ag. Следовательно,

результаты показывают, что квантовые явления в нанослоях металлов могут подавлять проникновение плазмона-поляритона на границе раздела металл-диэлектрик.

Многослойные покрытия могут быть представлены в виде повторения  $n$  раз бислоя металла и диэлектрика с толщинами  $L_1$  и  $L_2$ , теплостойкостью многослойного метаматериала  $R_{ml}$  и теплопроводностью  $K_1$  и  $K_2$ , соответственно. Слои разделены границей с удельным тепловым сопротивлением  $R_b$ . Итак, теплопроводность такого МДМ метаматериала ( $K_{ML}$ ) может быть описана как:

$$K_{ML} = \frac{n(L_1 + L_2)}{R_{ml}} = (n(L_1 + L_2)) / ((L_1/K_1 + L_2/K_2) + (n - 1)R_b) \quad (4.8)$$

Формула 4.8 демонстрирует, что теплопроводность уменьшается при уменьшении толщины слоя. Кроме того, общая теплопроводность  $K_{ML}$  твердого тела представляет собой сумму фононного  $K_i$  и электронного  $K_e$  вкладов:

$$K_{ML} = K_e + K_i \quad (4.9)$$

Рассчитанные значения  $K_{ML}$  для относительно большого числа покрытий с различной толщиной слоёв и количеством бислоёв позволяют рассчитать теплопроводность границ раздела и нанослоя Ag.

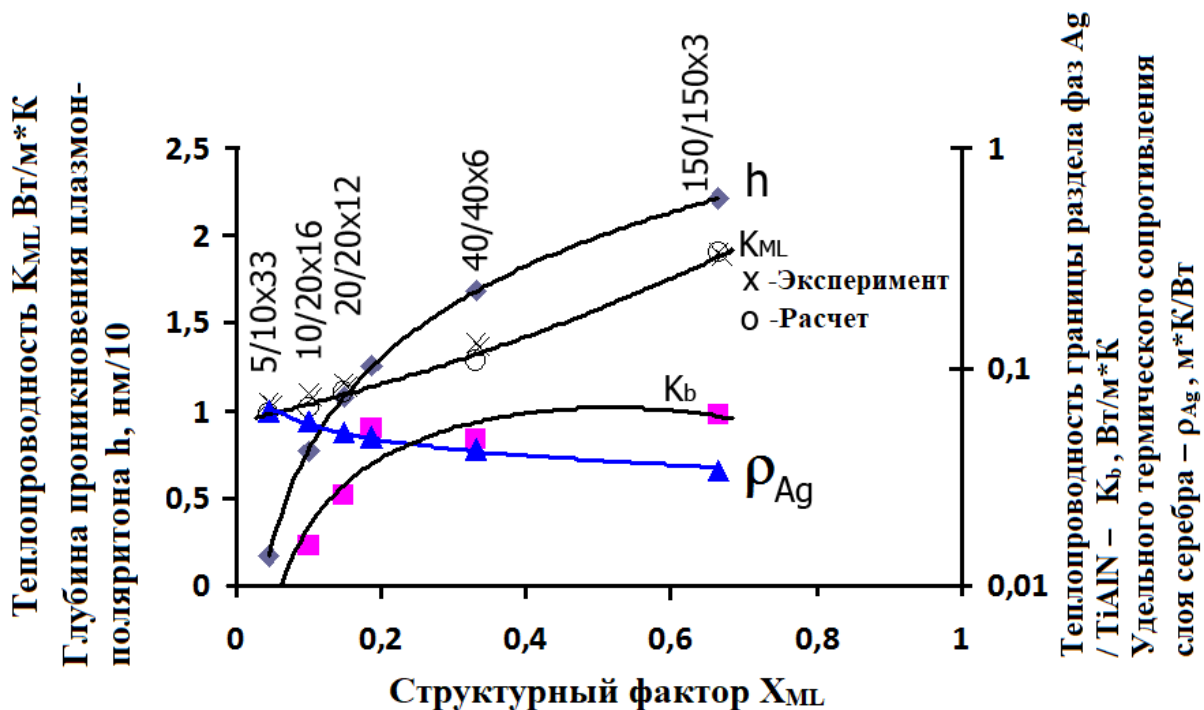


Рис. 4.15. Зависимость теплопроводности многослойного покрытия –  $K_{ML}$ , границы раздела фаз Ag/TiAlN –  $K_b$ , удельного термического сопротивления слоя серебра –  $K_{Ag}$  и глубины проникновения плазмон-поляритона –  $h$  от структурного фактора  $X_{ML}$ .

На рисунке 4.15 показаны экспериментальные и рассчитанные значения (на основе уравнения 4.8) теплопроводности в зависимости от структурного фактора, который можно определить, как:

$$X_{ML} = \frac{(L_I + L_M)}{N_{BL} L_M} \quad (4.10)$$

Эмпирический параметр  $X_{ML}$  зависит от количества бислоёв ( $N_{BL}$ ) в покрытии МДМ и отношении между общей толщиной диэлектрика ( $L_I$ ) и металла ( $L_M$ ). Таким образом, структурный фактор  $X_{ML}$  уменьшается, когда число бислоёв ( $N_{BL}$ ) растёт.

Как видно на рисунке 4.15, теплопроводность многослойных покрытий (1-2 Вт / м · К) почти на два порядка ниже, чем у объемного Ag (430 Вт/(м·К)) и заметно ниже, чем у толстого монолитного покрытия TiAlN (2,96 Вт/(м·К)) [10]. Согласно формуле (4.8), это может произойти из-за размерных эффектов в многослойных

покрытиях TiAlN/Ag, где тепло, переносимое фононами (т.е. решёточной теплопроводностью) для диэлектрика и плазмонами для металла (электронная часть теплопроводности [75]), затруднено переходом через границы их удельным тепловым сопротивлением  $R_b$ . Кривые для  $R_b$  и  $h$  представляют зависимость теплопроводности границы раздела и глубины проникновения плазмон-поляритонов, соответственно, в зависимости от дисперсности структуры в нанодиапазоне. Эти зависимости хорошо коррелируют между собой. 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 (VB) 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.

Однако уменьшение  $K_b$ , вызванное границами раздела, недостаточно для объяснения величины наблюдаемой экспериментальной теплопроводности  $K_{ML}$ , показанной на рис. 4.15. Это означает, что удельное тепловое сопротивление тонких слоёв Ag ( $\rho_{Ag}$ ) должно расти с утонением металлических слоёв в многослойном покрытии. Расчёты показывают, что  $\rho_{Ag}$  играет важную роль в теплопроводности многослойных покрытий TiAlN/Ag. Как видно на рисунках 4.10 и 4.11, интенсивность плазмона резко ослабляется при наноструктурировании слоёв серебра. В то же время наблюдается пространственное резонансное расщепление. Плазмонные колебания возбуждаются в определенных областях слоя серебра в зависимости от их резонансной частоты. Теоретические исследования показали, что

поверхностная плазмонная дисперсия для металлической пленки свободных электронов, окруженной диэлектриком, составляет [116]:

$$\omega_s^{\pm} = \omega_p \sqrt{\frac{1 \pm \exp(-q \cdot d)}{1 + \varepsilon_a}}, \quad (4.11)$$

где  $\omega_s$  и  $\omega_p$  — частоты поверхностного и объемного плазмона,  $d$  — толщина нанослоя,  $q$  — волновой вектор.

При малых  $q \cdot d$  может существовать только одна ветвь. Конфайнмент плазмонного резонанса является характерной особенностью нанослоёв серебра и частично объясняет снижение теплопроводности, возникающее в результате электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния энергии. Границы являются дополнительным фактором, который существенно влияет на теплопередачу в многослойных нанокompозитах. Плазмон-поляритонные взаимодействия электронной подсистемы контролируют теплопередачу между слоями серебра и диэлектрика.

#### ***4.2.4. Влияние наноструктурирования на вырождение оптических и акустических фононных волн в системе Ag/TiAlN***

Конфайнмент также является важнейшей причиной снижения теплопроводности твердых тел [117, 118]. Доминирующий вклад скорости продольных акустических (LA) фононов в теплопроводность планарных наноструктур представлен в [119]. В работе [120] сообщалось о вырождении акустических фононных колебаний при утонении слоёв серебра в покрытиях Ag/TiAlN ниже 150 нм. Получены фононные спектры для многослойных нанопокровтий Ag/TiAlN [104], в том числе из нанослоёв серебра различной толщины. На рисунке 4.16 показан набор спектров СПЭЭВР (HREEL) слоёв Ag (а) и дифференциального фононного спектра СПЭЭВР (HREEL), рассчитанного путем вычитания спектра Ag/TiAlN (5/20) из спектра Ag/TiAlN (10/20). Полуширина (FWHM) спектров СПЭЭВР (HREEL) различна для каждой толщины слоёв Ag.

Уменьшение полуширины (FWHM) с 0,05 эВ до 0,04 эВ является следствием ослабления поперечных акустических волн (ТА), отчетливо видного на рисунке 4.16 (б). Тонкие слои ослабляют поперечные акустические (ТА) фононы, в то время как продольные акустические (ЛА), поперечные (ТО) и продольные (ЛО) оптические колебания решетки уменьшаются в меньшей степени. Однако передача фононных колебаний через границу раздела металл-диэлектрик имеет большую вероятность.

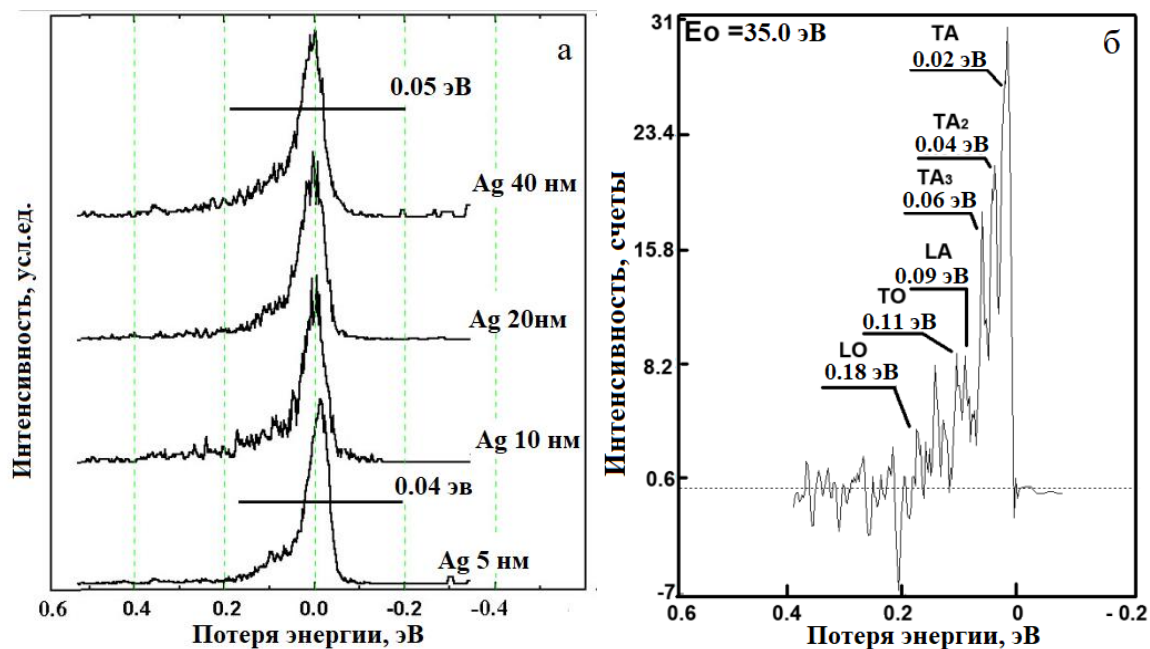


Рис. 4.16. а — фонные спектры слоёв Ag толщиной 5, 10, 20 и 40 нм; б — дифференциальный фонный спектр, полученный путем вычитания спектра Ag/TiAlN (5/20) из спектра Ag/TiAlN (10/20) ( $E_0 = 35$  эВ).

Рисунок 4.16 демонстрирует преимущественно уменьшающуюся интенсивность поперечных акустических фононных колебаний при уменьшающейся толщине слоя серебра. Таким образом, существенно подавляются поперечные фононные волны по сравнению с продольными, что является основной причиной падения решёточной теплопроводности в тонких слоях МДМ покрытия. На основании этих результатов можно рассчитать вероятность распространения фононного переноса [125]:

$$a_{1,j}(\omega) = \frac{v_{2,j} \cdot g_{2,j}(\omega)}{v_{1,j} \cdot g_{1,j}(\omega) + v_{2,j} \cdot g_{2,j}(\omega)}, \quad (4.12)$$

где  $a_{ij}$  – вероятность передачи фонона моды  $j$  на стороне 1,  $\omega$  – угловая частота фонона,  $v_{1i}$  – скорость звука фонона моды  $j$  на стороне 1,  $g_{2j}(\omega)$  – плотность фононного состояния моды  $j$  на стороне 2.

Значение соответствует интенсивности характеристического ( $i$ ) фононного пика на спектрах высокого разрешения (см. спектры на рисунке 4.15) и данных, опубликованных в [123]. Скорость распространения фононов была рассчитана как:

$$v_i = \omega_i(\text{GHz} \cdot \text{c}^{-1}) / q_i \quad (4.13),$$

где  $q_i$  – волновой вектор TiAlN в зоне Бриллюэна.

Этот вектор соответствует  $q_i = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} = 8.69$  рад / нм для направления ГМ в обратной решетке. Волновой вектор Ag  $(\Gamma L)q = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} = 13.3$  рад / нм, где параметры кристаллической решетки серебра  $a = 0,4085$  нм. Для простоты в расчетах толщины слоёв серебра и нитрида были выбраны равными.

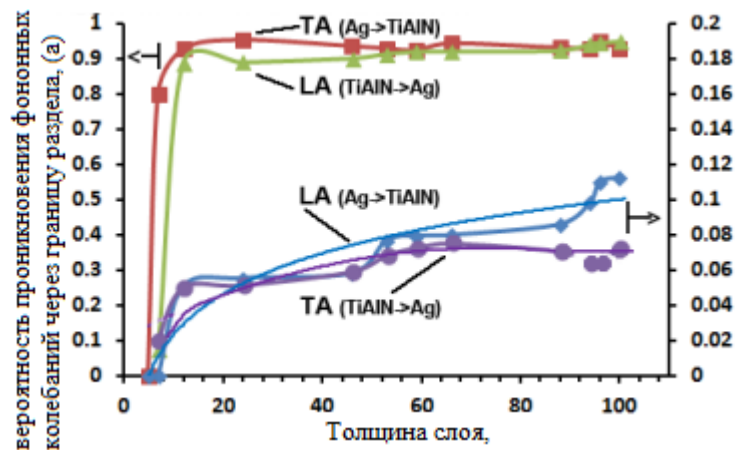


Рис. 4.17. Зависимость вероятности проникновения фононных колебаний через границу раздела слоев многослойного покрытия Ag/TiAlN от их толщины.

(Стрелками указана принадлежность представленных значений осям)

На рисунке 4.17 приведена расчётная зависимость вероятности проникновения фоновых колебаний через границу раздела слоёв металла (Ag) и диэлектрика (TiAlN) в зависимости от толщины слоя. Эти расчёты были сделаны на основе анализа экспериментального фонованого резонанса в слоях Ag и TiAlN и уравнения. (4.12). При толщине слоёв от 100 до 10 нм вероятность распространения ТА-фонона из серебра в диэлектрик максимальна и минимально зависит от толщины нанослоёв. Вероятность передачи продольных колебаний (LA) решетки с границы раздела металл-диэлектрик медленно увеличивается с толщиной слоя. Противоположная картина наблюдается для трансграничного распространения фононов продольных (LA) и поперечных (ТА) в интерфейсе диэлектрик-металл. Такое анизотропное проникновение акустических фононов через границу раздела в наноламинатном покрытии МДМ влияет на рассеяние тепла на границах раздела Ag-TiAlN и препятствует распространению тепла в многослойном покрытии.

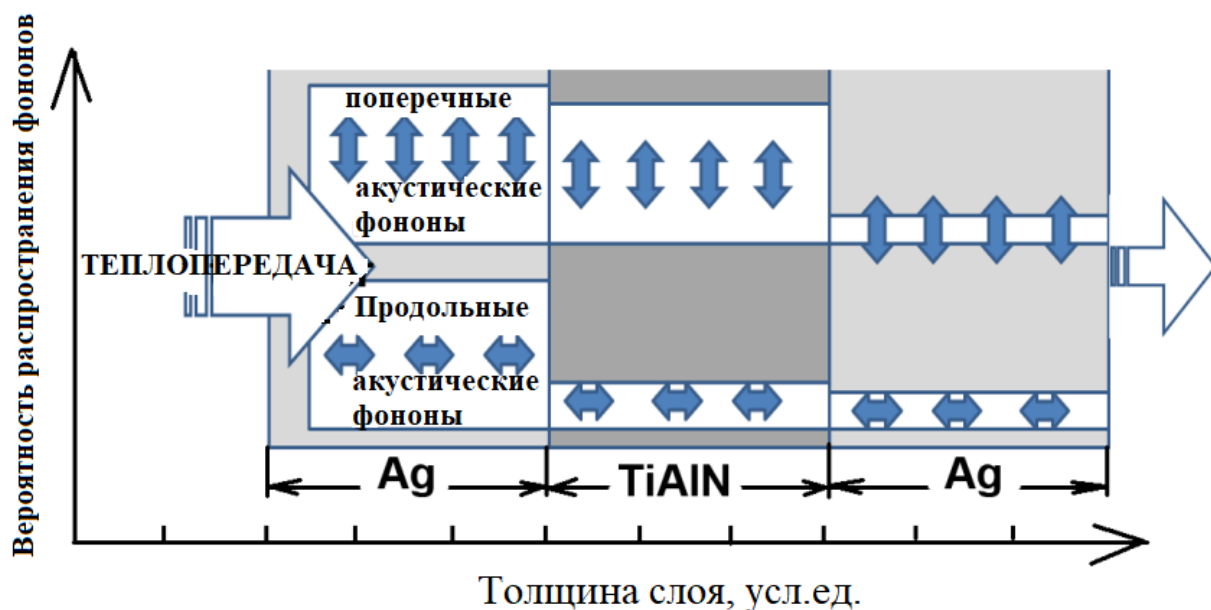


Рис. 4.18. Схема фонованого теплообмена в нанослойном покрытии Ag / TiAlN.

Схема трансграничного теплообмена фононами изображена на рисунке 4.18. При переходе от Ag к слою TiAlN осцилляции поперечных колебаний (ТА) незначительно ослабляются, а при переходе от TiAlN к Ag они затухают в десять раз. Наблюдаемая асимметрия трансграничного проникновения акустических

колебаний объясняет аномальное падение решёточной теплопроводности в планарной гетероструктуре МДМ Ag/TiAlN. Этот эффект сообщается впервые и необходим для понимания фундаментальной важности физических процессов передачи энергии через границу раздела металл-диэлектрических наноструктур.

## **5. Влияние наноструктурирования на электронные и решеточные механизмы теплопереноса и оптические свойства многослойной металл-диэлектрик-металл плазмонной системы Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Ранее было установлено аномальное снижение теплопроводности в наноламинатных металл-диэлектрических многослойных 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом значительное внимание было направлено на исследование плазмон-поляритонного механизма переноса энергии через границы раздела оксид-металл и металл-оксид.

Физическая природа теплопередачи и рассеяния в многослойных системах хорошо описана моделями, представленными в [126, 127, 128], но вопрос состоит в соответственной экстраполяции данных способов для наноматериалов с учетом не простотой развития их параметров в диапазоне от сотен до нескольких нанометров. Поверхностные состояния и квантовые явления по-разному управляют электронной структурой наноматериалов. Статистический анализ поможет установить взаимную корреляцию между геометрическими параметрами покрытий, полосами пропускания и отражения на оптических спектрах и параметрами электронной структуры.

## **5.1. Влияние плазмонной структуры многослойных металл-диэлектрик-металлических покрытий на отражение света в системе Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

### **5.1.1. Получение образцов**

Многослойные гетерофазные плазмонные покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag с различной толщиной отдельных слоёв были изготовлены методом магнетронного распыления при постоянном токе. Размер слоёв контролировался временем нанесения и составлял от нескольких до сотен нанометров. В таблице 5.1 представлены параметры исследуемых покрытий.

Таблица 5.1. Параметры состава многослойных покрытий

| Образец  | Толщина одного слоя Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , нм | Толщина слоя Ag, нм | Количество бислоёв Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag | Общая толщина, нм |
|----------|---------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------|-------------------|
| 1 - 5/40 | 40                                                      | 5                   | 4                                                     | 180               |
| 2 - 2/40 | 40                                                      | 2                   | 4                                                     | 168               |
| 3 - 4/20 | 20                                                      | 4                   | 7                                                     | 168               |
| 4 - 1/8  | 8                                                       | 1                   | 7                                                     | 63                |
| 5 - 2/24 | 24                                                      | 2                   | 2                                                     | 52                |
| 6 - 5/24 | 24                                                      | 5                   | 2                                                     | 58                |
| 7 - 200  | 200                                                     | 0                   | 1                                                     | 200               |

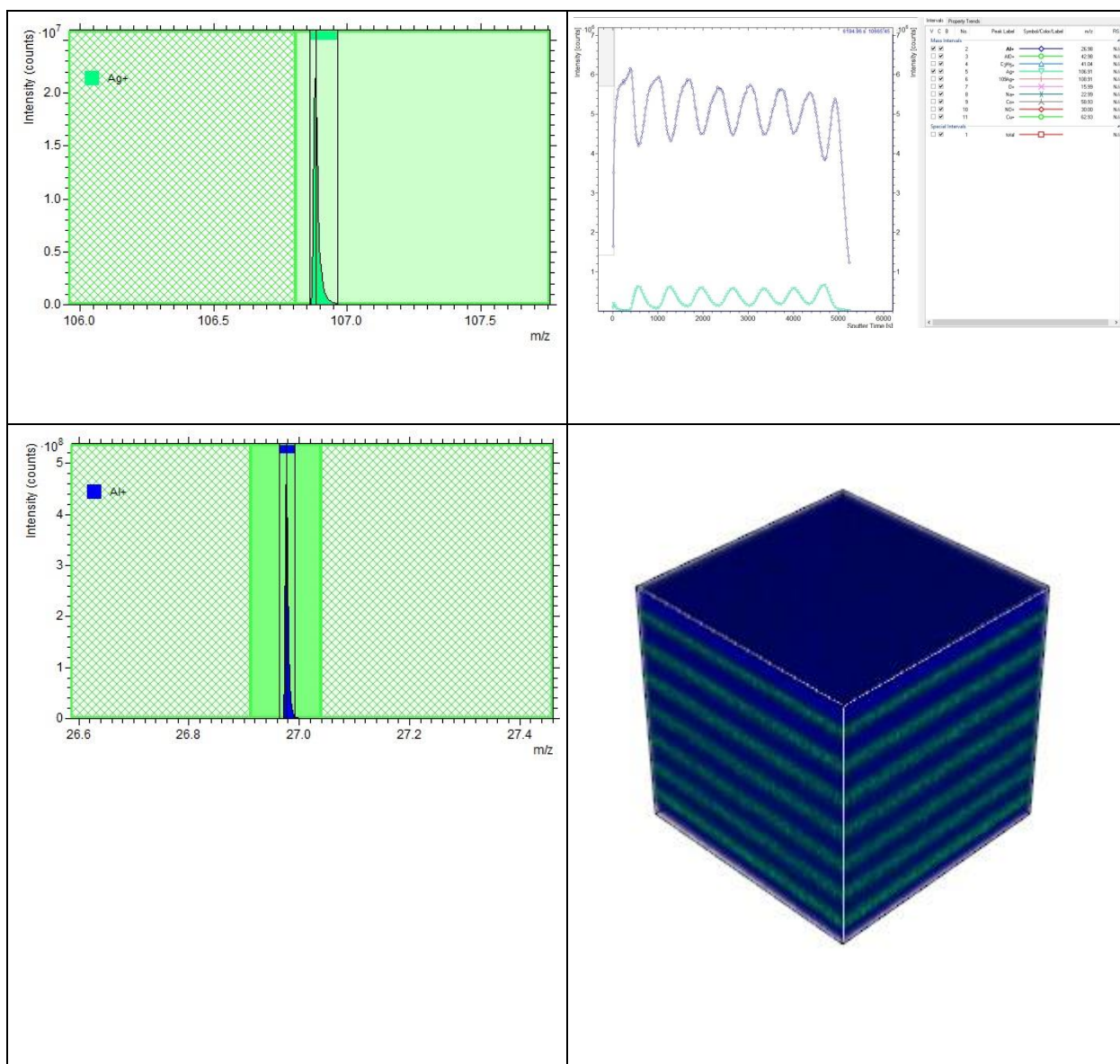


Рис. 5.1. Реконструкция распределения серебра и оксида алюминия в 3-х мерном объеме слоя от образца №3. Размер горизонтальных ребер куба соответствует 250 мкм, по вертикали — 200 нм.

### 5.1.2. Экспериментальное изучение плазмонных потерь.

На рисунке 5.2 показана спектроскопия потерь энергии электронов (EELS), полученная из серебра толщиной 5 нм с различным диэлектрическим окружением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 5.2-а) и  $\text{TiAlN}$  (рисунок 5.2-б). Вставки на этих фигурах представляют увеличенные изображения пиков поверхностных плазмонов.

Заметно, что энергии пиков и полуширины (FWHM) линий потерь плазмона различны для этих покрытий. При этом толщина слоя Ag в этих металл-диэлектрик-металл плоских композитах была одинаковая.

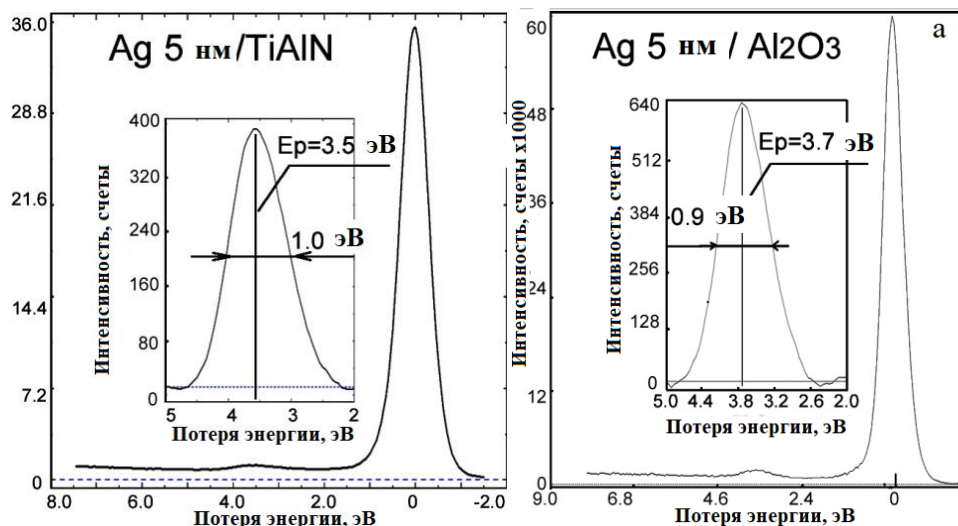


Рис. 5.2. Спектры потерь энергии электронов (EELS) для слоёв Ag толщиной 5 нм в различном диэлектрическом окружении 20 нм  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и 24 нм TiAlN (б).

Эти особенности можно объяснить различием в диэлектрическом окружении слоёв 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 FWHM плазмонного пика. Наблюдаемое расширение линий потерь энергии в слоях серебра в окружении TiAlN по сравнению с окружением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  означает рост времени жизни плазмона и, следовательно, его длины свободного пробега. Время жизни плазмона  $\tau$  обусловлено его адсорбцией электроном, переходящим из одной зоны в другую.

Зависимости этих параметров от толщины слоя Ag для покрытий Ag/TiAlN были представлены ранее.

Микроизображения покрытий 10/20 Ag/TiAlN и 5/24 Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и двумерное распределение плазмонного возбуждения при резонансной частоте 3,85 эВ

показаны на рисунках 5.3 и 5.4, соответственно. Эти данные были получены с помощью сканирующей электронной спектроскопии и плазмонной электронной микроскопии. Распределение интенсивности линий плазмонных ( $\omega_p$ ) потерь демонстрирует антисимметричное (рисунок 5.3-в) или симметричное (рисунок 5.4-в) распределение поверхностных плазмонов в поперечном сечении слоёв Ag толщиной 10 и 5 нм.

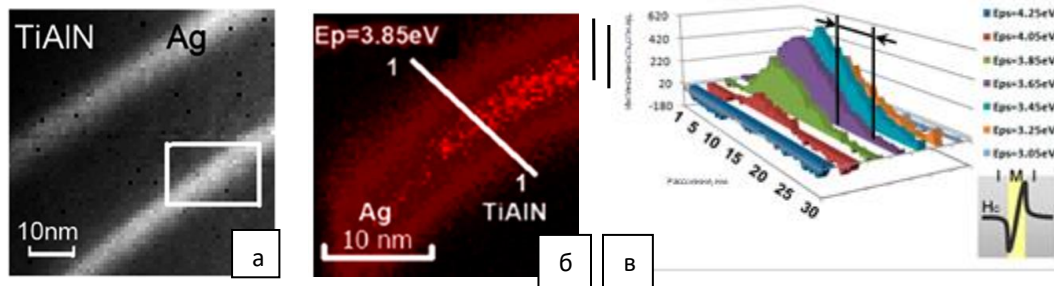


Рис. 5.3. а — изображения в обратно рассеянных электронах для покрытия 10/20 Ag/TiAlN; б — распределение плазмонных потерь при  $\Delta E = 3,85$  эВ; в — распределение интенсивностей плазмонов по линии 1-1 в зависимости от энергии плазмона  $\omega_p$ . (образец №4 таблица 4.1)

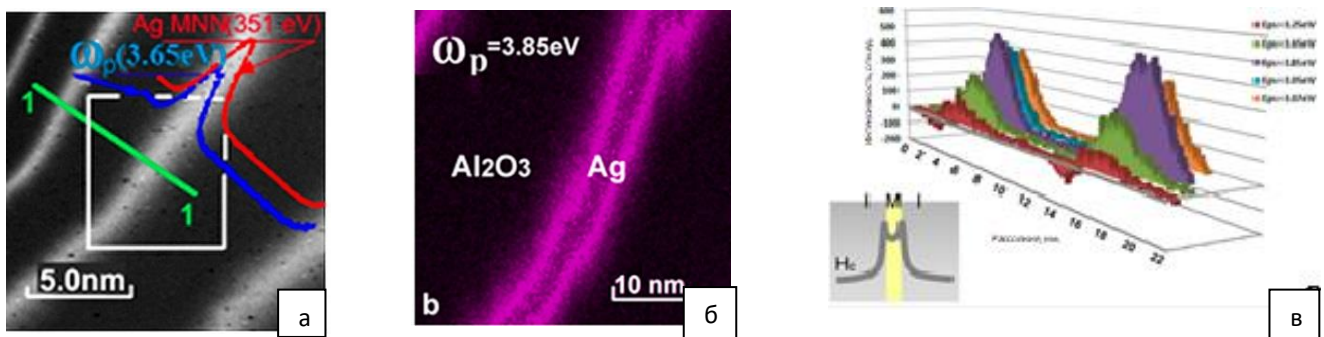


Рис. 5.4. а – изображения в обратно рассеянных электронах для покрытия, 5/24 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –; б – распределение плазмонных потерь при  $\Delta E = 3,85$  эВ; в — распределение интенсивностей плазмонов по линии 1-1 в зависимости от энергии плазмона  $\omega_p$ . (образец №6 таблица 5.1)

Вставки на рисунках 5.3 (в) и 5.4 (в) изображают величину магнитного поля ( $H_c$ ). Профиль возбуждённых  $H_c$  мод наглядно показывает антисимметричное (рисунок 5.3) или симметричное (рисунок 5.4) распределение мод плазмонов.

Плазмонные контрасты для двух разных плёнок серебра соответствуют пространственному распределению магнитного поля  $H_c$  [129]. Рисунки 5.3 (б, в) (Ag 10 нм) и рисунок 5.4 (б, в) (Ag 5 нм) показывают, что антисимметричный плазмонный резонанс возбуждается в более толстом слое Ag, а симметричный — в более тонком. При малых толщинах слоёв поверхностный плазмон-поляритон на одной границе «замечает» существование другого на противоположной. Зависимость энергии поверхностного плазмон-поляритона от его координаты показывает, что на границах раздела они искажаются взаимодействием между собой. Это сложное перекрытие плазмонных «нитей» вдоль границ раздела создаёт пространственную неоднородность плазмонного возбуждения. Симметричная или антисимметричная форма пространственного распределения плазмонов зависит от их энергии. Глубина проникновения поля поверхностного плазмона для тонкой пленки серебра по сравнению с более толстой становится меньше, так как она зависит от энергии плазмонного резонанса. Эта взаимосвязь показана на рисунке 5.5.

Глубина трансграничного проникновения поверхностного плазмон - поляритона зависит от длины волны  $\lambda_0$ , энергии плазмонного резонанса [124] и свойств металла и диэлектрика как:

$$hSPP = \frac{c}{E_p} \frac{(\epsilon'_m)^2}{2\pi(\epsilon''_m)} \left( \frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

где  $c$  - скорость света в металле,  $E_p$  - энергия плазмонного резонанса,  $\epsilon'_m$  - действительная часть относительной диэлектрической проницаемости металла,  $\epsilon''_m$  - мнимая часть относительной диэлектрической проницаемости металла,  $\epsilon_d$  - относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

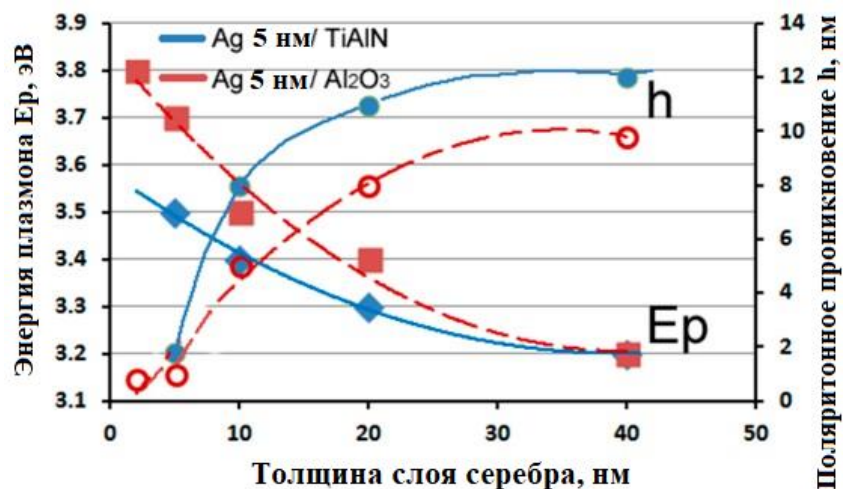


Рис. 5.5. Зависимость энергии плазмонных пиков  $E_p$  и глубины плазмон-поляритонного проникновения через границу металл/диэлектрик  $h_{SPP}$  от толщины нанослоя серебра.

Зависимости  $E_p$  и  $h_{SPP}$  от толщины слоёв Ag (рисунок 5.5) полностью соответствуют уравнению (5.1).

Энергии 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 нанослоёв металла. Увеличенная энергия связи электронов с ионным ядром (локализация 5s - электронов) обеспечивает более интенсивную энергию возбуждения плазмонных колебаний. Подобный рост поверхностной энергии плазмона при наноструктурировании был продемонстрирован в [124,125] для кластеров серебра. Этот определённый сдвиг плазмонного пика к более высокой частоте (энергии) называют «синим сдвигом». 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 ( $\epsilon_d$ ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiAlN. Диэлектрическая проницаемость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в три раза выше по сравнению с TiAlN [126,127]. Эти наноразмерные особенности

плазмонного резонанса могут напрямую влиять на оптические свойства (отражение, пропускание, поглощение) планарных метаматериалов.

### ***5.1.3. Влияние плазмонного резонанса на оптические свойства***

Спектры отражения для покрытий с различными толщинами слоёв и количеством бислоёв «металл-диэлектрик» представлены на рисунке 5.6. Видно, что каждое многослойное покрытие имеет свою полосу максимального подавления отражения вблизи частоты  $\omega_0 = \lambda_0 / \hbar c$ , соответствующей адсорбции энергии, необходимой для возбуждения поверхностного плазмонного резонанса. В области длинных волн при  $\omega < \omega_0$  коэффициент отражения растёт с уменьшением  $\omega$ , а порог отражения смещается в соответствии с изменением  $\omega_0$ . Резонансная частота адсорбции смещается в сторону более длинных волн при растущем количестве бислоёв металл-диэлектрик с одинаковой толщиной (рисунок 5).

Максимальный коэффициент пропускания на длинных волнах ослабляется с ростом числа бислоёв, сопровождаясь расширением полосы пропускания для частот  $\omega > \omega_0$ . Диапазон пропускания различен для многослойных покрытий TiAlN/Ag и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag. На рисунке 5.5 показано, что каждое покрытие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag имеет бóльшую энергию плазмонного резонанса, чем TiAlN/Ag с той же толщиной металла. Полоса пропускания совпадает с энергией плазмонного резонанса, формирующего «синий сдвиг» пропускания в покрытиях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag.

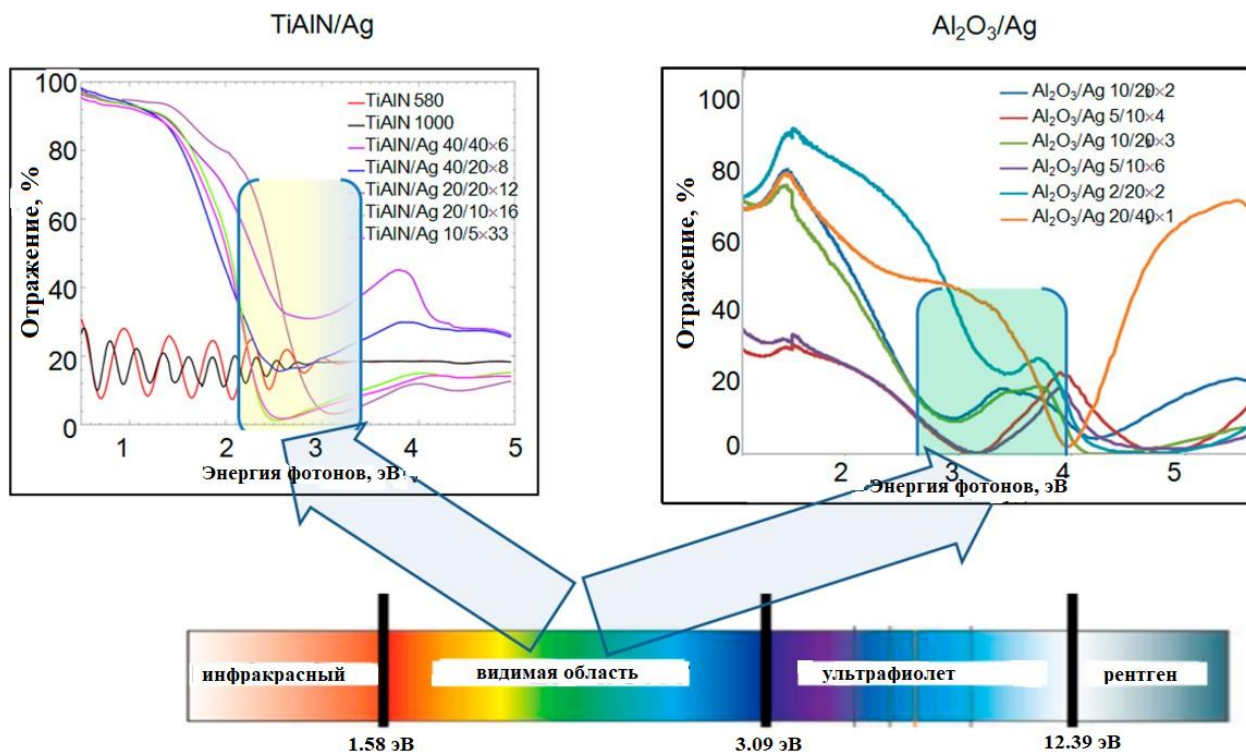


Рис 5.6. Спектры отражения многослойных TiAlN/Ag и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag нанокомпозитов с различной архитектурой

На основании полученных результатов установлено, что можно управлять отражением падающего света и его адсорбцией в спектральной полосе ближнего ИК-диапазона при очень небольшом отражении в видимом диапазоне посредством изменения архитектуры нанокомпозитов.

Энергия основного плазмонного пика в покрытиях TiAlN/Ag растет с утонением слоёв Ag. Это хорошо известный «синий сдвиг» в наноматериалах. Минимальное отражение света также перемещается на более короткие волны. Также было обнаружено, что частоты плазмонов, резонирующих с электронами Ti 3d в TiAlN или Ag 5s, зависят от толщины отдельных слоёв диэлектрика или металла. Такой вид резонанса дает два края поглощения (или компонента уравнения Лоренца) с близкими резонансными частотами  $\omega_i$ , но с существенно отличающимися временами затухания  $G_i$ . Время затухания плазмона и поляритона (рисунок 5.6) в 4–5 раз меньше для покрытий TiAlN/Ag 10/5 и 20/10, чем для покрытий 40/40.

Покрyтия  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  демонстрируют аналогичные качественные закономерности, но оксид алюминия как более сильный диэлектрик обеспечивает меньшую глубину проникновения плазмонов в этих покрyтиях по сравнению с  $\text{TiAlN}/\text{Ag}$ . Эти покрyтия имеют минимумы отражения при более высоких энергиях фотонов, нежели  $\text{TiAlN}/\text{Ag}$  с аналогичной толщиной слоёв серебра.

Можно сделать вывод, что плазмоны в металлических слоях МДМ-покрyтиях контролируются эффективной толщиной металлических слоёв, которая может быть описана как их геометрическая толщина плюс глубина трансграничного проникновения плазмонов в диэлектрический материал.

#### ***5.1.4. Архитектурное проектирование многослойных МДМ покрyтий на основе $\text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$***

Прогнозирование оптимальной архитектуры МДМ-материала, характеризующегося большой или узкой полосой пропускания в области видимого света и интенсивным отражением в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах электромагнитного излучения, требует численного решения ряда аналитических задач. Модели DL (Друде Лоренца) и ТММ (метод переносящих матриц) позволили определить оптические константы для каждой группы бислоёв серебра и оксида алюминия. Эти характеристики были получены для всех спектров, показанных на рисунке 5.7.

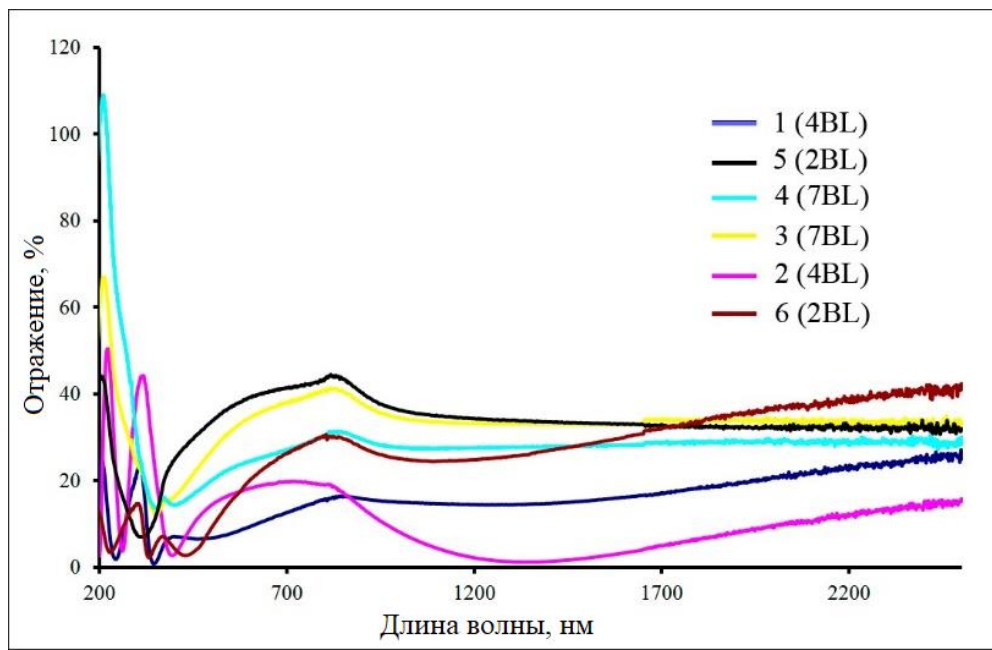


Рис. 5.7. Спектр отражения многослойного нанокompозита  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  от различной архитектуры (легенду вставки и значения для слоёв  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в таблице 5.1).

Для каждого спектра с наилучшими характеристиками фильтрующих свойств материала определено положение характерных точек A1, A2 и A3 (рисунок 5.8-а). Точка A1 соответствовала минимуму полосы пропускания, точки A2 и A3 выбрали на половине высоты границ окна пропускания.

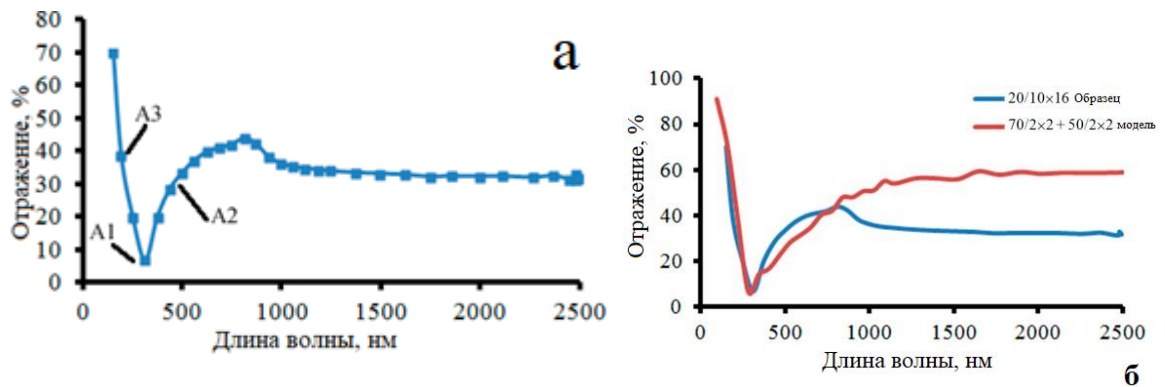


Рис. 5.8. а — выбор характерных точек на спектрах отражения образца № 5 (2 BL); б — сравнение экспериментального и оптимизированного спектров отражения после компьютерного моделирования.

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 5.2). 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 5.2. Соотношение спектров отражения, характеристик плазмонного резонанса и архитектурных параметров многослойных металл - диэлектрических покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ag}$ .

|                             | Точка<br>A2, нм | Точка<br>A2, нм | Минимальное<br>отражение, % | Толщина слоя<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ , нм<br>(Запрещённая<br>зона) | Толщина<br>слоя Ag,<br>нм ( $\phi_p$ ) | Толщина<br>бислоя, нм | Общая<br>толщина,<br>нм (Время<br>затухания<br>$\tau$ ) | Количество<br>бислоёв |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
| 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<br>отражение, % | –               | –               | –                           | 0.527                                                                 | 0.157                                  | 0.157                 | 0.0203                                                  | 0.783                 |

Корреляционный анализ Пирсона демонстрирует, что точка A3 уменьшается при увеличении энергии плазмон-поляритонного взаимодействия, точка A1 увеличивается от толщины покрытия, а A2 увеличивается при увеличении ширины запрещённой зоны диэлектрика.

С учетом полученных данных смоделированы спектры отражения многослойного плазмонного метаматериала в зависимости от толщины слоёв Ag,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  и числа бислоёв. 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 показан на рисунке 5.8 (б). Рассчитанные спектры отражения комплексного многослойного покрытия с использованием математической модели сравнили с экспериментальными результатами. Видно, что для ультрафиолетовой части оптического спектра все смоделированные покрытия хорошо показывают себя, отражая коротковолновый свет до 60% при длине волны 300 нм. Инфракрасная часть спектра отражается хуже, но хороший результат около 58% для длин волн выше 1000 нм показало покрытие с комбинацией двух бислоёв 70/2 и 50/2  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ . Свойства пропускания в полосе видимого света смоделированных спектров находятся в строгом соответствии с экспериментальными результатами и обладают лучшими отражающими свойствами в других областях спектра по сравнению со составляющими его материалами. Преимущество полученных данных по сравнению с приведёнными в литературе [2,7-12,20] состоит в том, что в расчётах использовали оптические константы металла и диэлектрика в тонкоплёночном состоянии, что позволило более точно описать результирующие свойства.

## **5.2. Особенности электронных и решеточных механизмов трансграничного теплообмена в многослойных наноаминатных покрытиях $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ .**

Теплопроводность гетерофазной системы повторяющихся би-слоёв  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  может быть описана двухфазной (1 = Ag, 2 =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) системой, где  $L_1$  и  $L_2$  толщины

слоёв би-слоя, которые имеют свою собственную и отличающуюся теплопроводность  $K_1$  и  $K_2$  и тепловым сопротивлением границы между слоями  $R_b$ .

Согласно формуле (4.8), теплопроводность уменьшается, когда слои становятся тоньше. Из статьи [124] известно, что для наноразмерных плёнок серебра фононный вклад в теплопроводность в 10 раз ниже, чем электронный.

Теплопередача в металле происходит за счет движения электронов. Неметаллы же имеют низкую теплопроводность из-за отсутствия у них свободных электронов, а перенос тепла осуществляется за счет фононов. В диэлектриках в связи с практическим отсутствием электронов проводимости передачей тепла путем электрон-фоонных взаимодействий можно пренебречь, следовательно, фоонная часть теплопроводности будет складываться из 3-ех компонентов [119]:

$$K_l = K_L + K_{t0} + K_{tu} \quad (5.2)$$

где  $K_L$  - продольный фоонный вклад (акустические фононы),

$K_{t0}$  и  $K_{tu}$  - вклады низкочастотных и высокочастотных поперечных фононов соответственно.

Акустические моды играют основную роль в передаче тепла фоонами. Так же стоит обратить внимание, что распространение фононов — это волновой процесс и теплопередача в материале зависит от длины волны как в слое, так и через границу. Например, когда длина свободного пробега фононов становится сопоставимой с толщиной слоя в многослойном покрытии, распространение тепла, перпендикулярно границам раздела, ослабляется из-за наноразмерных эффектов, что оценивается при термическом переносе различных диэлектрических материалов [129], где авторы вводят понятие критической акустической толщины пленки, блокирующей теплообмен фоонами.

Электронный перенос тепла является преобладающим механизмом в металлах, и он контролируется электронной структурой. Согласно исследованиям [128-132], он существенно перестраивается при наноструктурировании.

На рисунке 5.9 приведены экспериментальные (точки) и смоделированные (сплошные линии) спектры обратного Резерфордского рассеяния (RBS) типичных многослойных покрытий  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ . Верхний предел энергии, соответствующий обнаруженному сигналу от разных элементов, помечен для идентификации. Максимальная энергия обратно рассеянных ионов гелия от определённого элемента, присутствующего на поверхности, определяется кинематическим фактором двойного столкновения. Для более тяжёлых элементов, чем ион гелия, эта энергия увеличивается с атомным номером рассеивающего центра и, следовательно, частицы с обратным рассеянием обнаруживаются при более высокой энергии. События (отсчёты) от одного и того же элемента, обнаруженные при более низкой энергии, соответствуют столкновениям, происходящим глубже от поверхности, поскольку часть энергии ионов гелия теряется при входе и выходе через образец. Таким образом, спектры обратного Резерфордского рассеяния предоставляет информацию об элементном профиле. Кроме того, выход для каждого элемента пропорционален свёртке его ареальной плотности и соответствующего поперечного сечения рассеяния (которое пропорционально квадрату атомного номера), предоставляя информацию о его концентрации на определённой глубине.

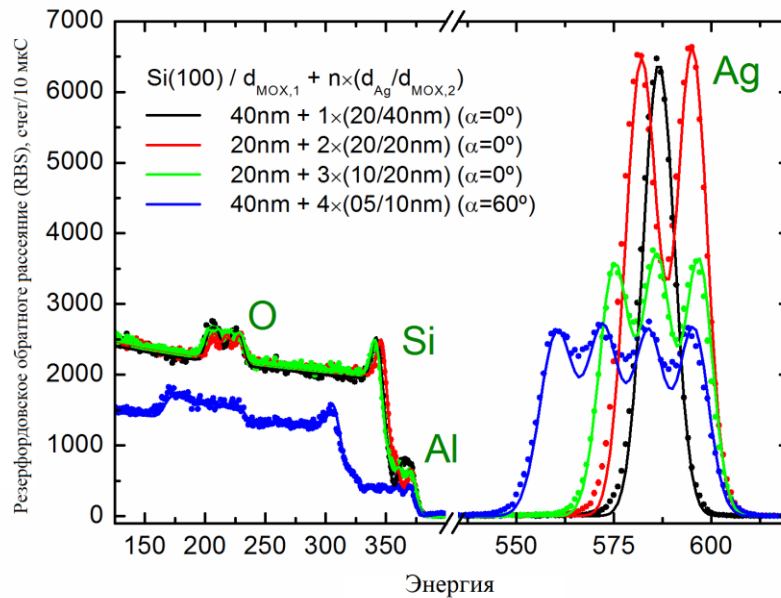


Рис. 5.9. Экспериментальные (точки) и смоделированные (сплошные линии) спектры обратного Резерфордовского рассеяния от типичных многослойных покрытий (см. Легенду для каждой структуры). Многослойная структура может быть определена по модуляции Ag-сигнала. Для самых тонких слоёв Ag (5 нм) угол падения  $\alpha$  зондирующего пучка  $\text{He}^+$  относительно нормали поверхности был увеличен до  $60^\circ$ .

На рисунке 5.9 сигнал Ag хорошо разделён на стороне высоких энергий спектров из-за его относительно большой массы по сравнению с другими элементами и подложкой. Кроме того, его высокий атомный номер обеспечивает относительно высокий выход спектров обратного Резерфордовского рассеяния. Во всех случаях покрытия имели верхний защитный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и поэтому максимум энергии сигнала Ag сдвигается в зависимости от толщины такого слоя. Модуляция сигнала Ag является прямым отпечатком многослойной структуры, где число максимумов указывает количество слоёв Ag  $n$ . Чтобы разрешить самые тонкие слои Ag (5 нм), угол падения  $\alpha$  зондирующего пучка  $\text{He}^+$  относительно нормали поверхности был увеличен до  $60^\circ$ , чтобы иметь бóльшую эффективную толщину слоёв. Согласие между смоделированными и экспериментальными данными

подтверждает стехиометрию различных слоёв и указывает на хорошее качество границ разделов фаз в пределах разрешения  $\sim 5$  нм.

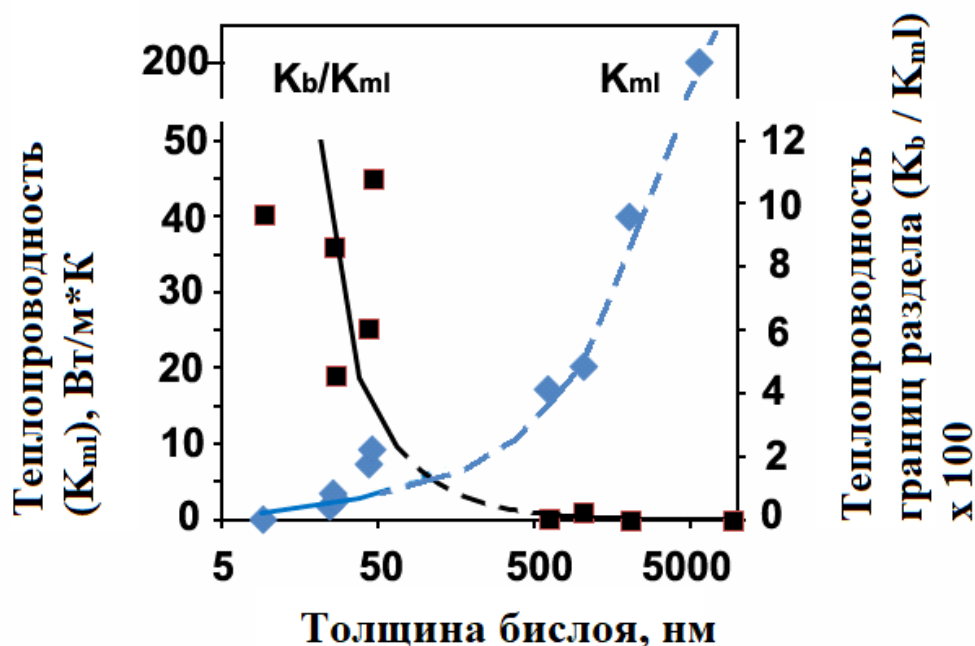


Рис 5.10. Зависимость коэффициентов теплопередачи многослойных покрытий ( $K_{ml}$ ) и межфазных границ ( $K_b/K_{ml}$ ) от толщины серебро-оксид алюминия. Значения ниже (сплошная линия) и выше (пунктирная линия) 50 нм соответствуют экспериментальным данным из этой работы и расчётам с использованием уравнения (5.2), соответственно. Эталонные значения коэффициентов теплопроводности отдельных компонентов в объемном состоянии были  $K_{Ag} = 430$  Вт/(м·К) и  $K_{Al_2O_3} = 28,84$  Вт/(м·К).

На рисунке 5.10 представлены коэффициенты теплопроводности ( $K_{ml}$ ) многослойных покрытий и относительный вклад границ раздела ( $K_b / K_{ml}$ ) в зависимости от толщины бислоя. Эти значения были получены из измеренных значений теплопроводности многослойных образцов, представленных в таблице 5.2, вместе с данными о теплопроводности для объёмного и нанослойного оксида алюминия [129-130].

Для расчёта теплопроводности  $\Lambda_g$ , зависящей от толщины нанослоя, использовали предыдущие экспериментальные данные [130] и опубликованные в [131-133]. Экспериментальные данные, полученные на многослойных покрытиях, нанесены в области ниже 50 нм. Результаты для толщины бислоёв выше 50 нм были рассчитаны на основе литературных данных с использованием уравнения (4.9).

Теплопроводность возрастает до  $\sim 10$  Вт/(м·К) при увеличении толщины металл-диэлектрического слоя от  $\sim 5$  нм до приблизительно 45 нм при толщине слоя серебра 2 и 5 нм. При моделировании (4500 нм/4500 нм) «объемного» состояния покрытия серебро-оксид алюминия видно, что оно демонстрирует высокую теплопередачу, около 202,0 Вт/(м·К). Используя полученные данные и применив формулу (4.9) возможен расчет теплопередачи как границ раздела фаз, так и перенос тепла через них.

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.

Аномально низкая теплопередача серебро-оксид алюминия в многослойном гетерофазном МДМ покрытий может быть объяснена изучением электронной структуры и распространением фононных и плазмонных колебаний.

### 5.3. Изменение зонной структуры МДМ покрытия.

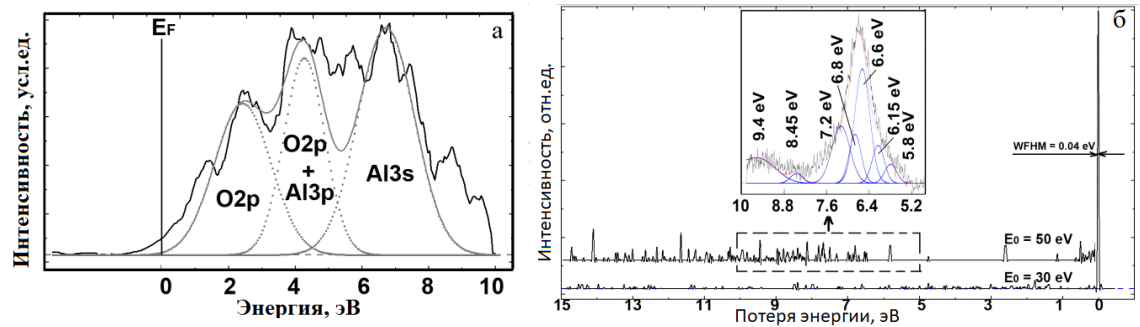


Рис. 5.11. Тонкая структура валентной зоны слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с длиной волны 170 нм, полученной по спектрам РФЭС (а) и межзонных переходов, возбуждаемых пучком первичных электронов с энергиями 30 и 50 эВ (б). Ширина на полувысоте пика обратно рассеянных электронов составляет 40 мэВ. Точечные линии отображают выделенные компоненты сложного спектра валентных электронов и межзонных переходов.

На рисунке 5.11 (а) показан спектр РФЭС валентной зоны слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с отдельными компонентами, разрешёнными после обратной свертки и подгонки. Этот оксид имеет ромбоэдрическую нанокристаллическую структуру, в которой преобладают кислородные состояния. Верхние валентные уровни соответствуют несвязанным состояниям O 2p, а нижняя часть представляет собой связанное состояние O 2p, смешанное с Al 3p-электронами. Компонент валентной зоны с максимальной энергией связи соответствует Al 3s-орбиталиям. Эти данные хорошо согласуются с теоретическими расчётами зонной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [134]. Высокая локализация связей O 2p - Al 3p и малая концентрация электронов вблизи уровня Ферми являются решающими факторами, определяющими тепловые свойства.

Спектры СПЭЭВР (HREEL) от 170 нм слоя оксида алюминия при энергиях первичных электронов 30,0 и 50,0 эВ показаны на рисунке 5.11 (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, локализующиеся вдали от уровня Ферми. В следствии этого они имеют больше возможности перехода из валентной зоны в зону

проводимости. На рисунке 5.11 (б) показаны переходы электронов между зонами при энергии источника 50 эВ. Хорошо видны две группы пиков 5,8-7,2 эВ и 8,5-9,4 эВ. В работе [133] показана зонная структура оксида алюминия которая хорошо объясняет все полученные компоненты. На рисунке 5.12 представлена интерпретация межзонных электронных переходов через запрещенную зону в оксиде. Где А требуемого для перехода по направлению в обратном пространстве  $\Gamma$ , а В величина энергии, появляющаяся в результате переходов валентных электронов кислорода 2р в зону проводимости алюминия в направлениях X и М.

Для оксида алюминия толщиной 170 нм ширина запрещённой зоны изменяется от 5,8 до 7,2 эВ в обратной решётке по направлению  $\Gamma$ . Теоретическое значение для  $\Gamma$  - направления запрещённой зоны  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 7,2 эВ [134].

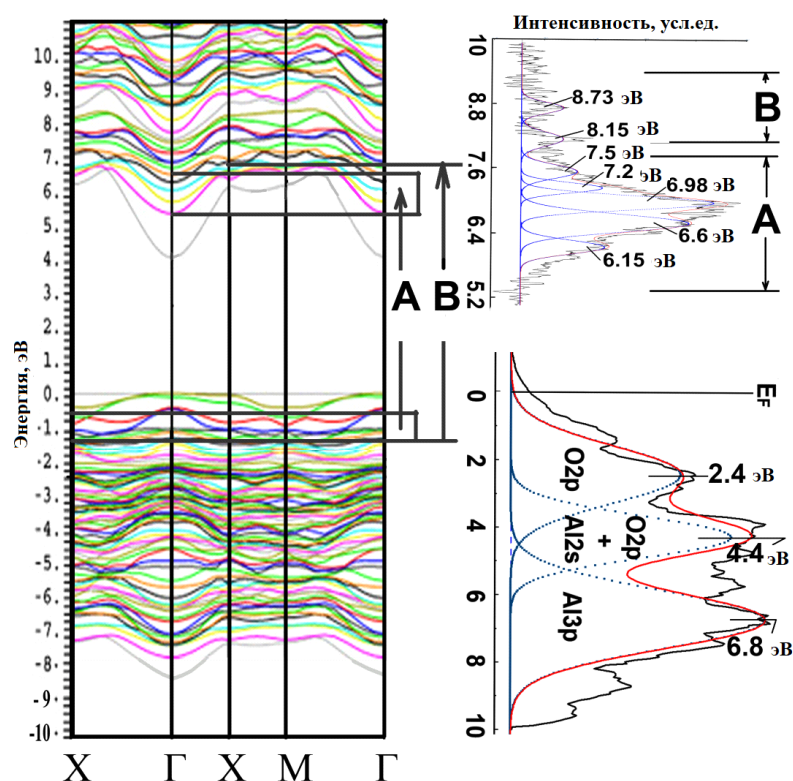


Рис. 5.12. Интерпретация тонкой структуры СПЭЭВР (HREELS). Расчетное значение плотности занятых электронных состояний (DOS) для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  слева [135]; валентная зона (внизу справа) и спектр потерь энергии (вверху справа) для 20 нм слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рисунке 5.13 показано, что энергии межзонных переходов уменьшаются в направлениях X и M и увеличиваются вдоль направления Г при утонении слоёв  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 потерь энергии электронов составляет 0,8 эВ, что является хорошим показателем, того электрон может передвигаться через достаточно широкую запрещённую зону.

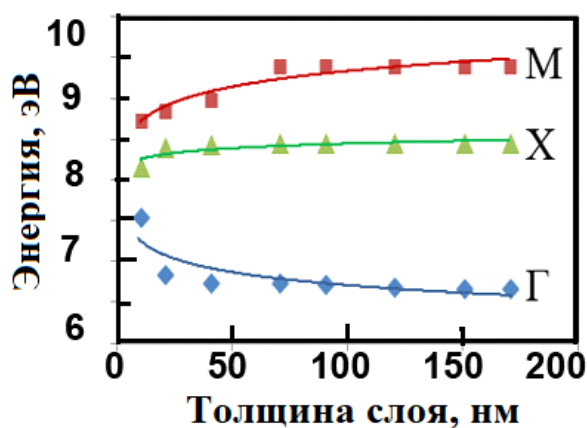


Рис. 5.13. Энергетические положения интенсивных пиков СПЭЭВР (HREELS), характеризующих межзонные переходы в направлениях симметрии Г, X и M в зоне Бриллюэна слоёв  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Электронная структура серебра также видоизменялась с переходом в наноразмерное состояние. Видно, что энергия связи внутренних 3d-уровней серебра растёт с уменьшением толщины в многослойном гетерофазном МДМ покрытии (рисунок 5.14). Подобное изменение ранее наблюдалось в нанокристаллах и слоях различных материалов с уменьшением их характерных размеров в наноразмерных масштабах [130-133]. Как показано в работе [131], валентная зона серебра также преобразуется при переходе в нанобласть. Уровень Ферми смещается глубже, а плотность занятых состояний (DOS) возле энергии уровня Ферми уменьшается. В состоянии тонкой плёнки металл теряет металлические свойства. Можно предположить, что на преобразования в электронной структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Ag

естественным образом влияют закономерности распространения плазмонов и фононов в объёме и вблизи границ раздела, обуславливающие общий механизм теплообмена.

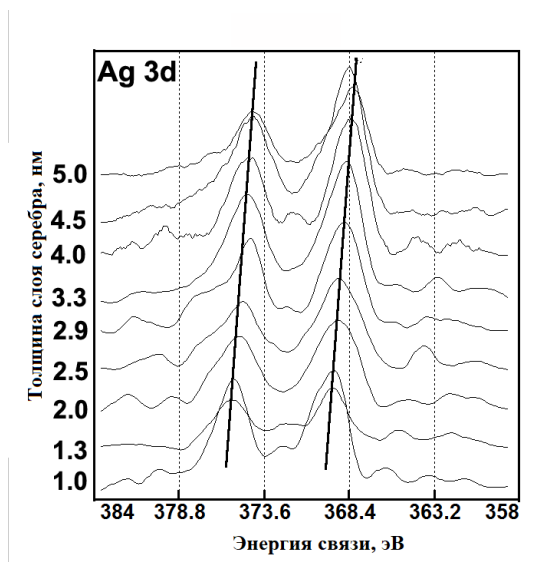


Рис. 5.14. Размерный сдвиг энергий связи 3d электронов Ag для фотоэлектронных линий, обусловленный изменением толщины слоёв серебра.

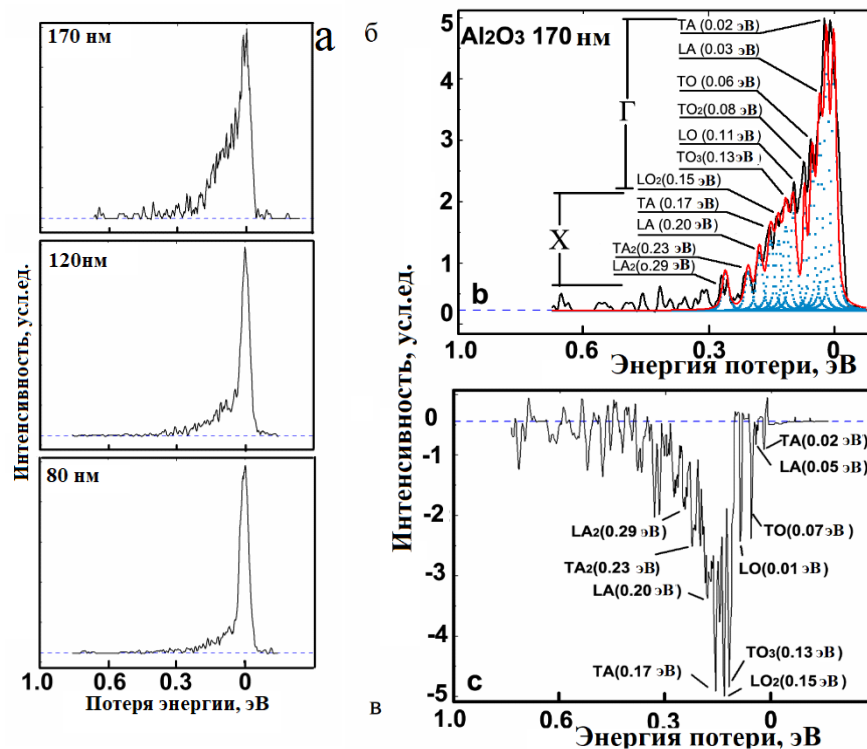


Рис. 5.15. а — сравнение фоновых спектров СПЭЭВР (HREELS) в слоях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 170, 120 и 80 нм; б — тонкая структура фонованого спектра от слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 170 нм; в — дифференциальный спектр, полученный вычитанием спектра от слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80 нм из спектра 170 нм.

Исходные и разложенные на компоненты фонованые спектры слоёв Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 170 нм, 120 нм и 80 нм, полученные при помощи утонения ионным пучком покровного защитного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 нм, показаны на рисунке 5.15. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку, содержащую 10 атомов, и, следовательно, могут быть возбуждены 30 фонованых ветвей. Спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения может показать только небольшую часть самых интенсивных вибраций. Интенсивность фонованых спектров уменьшается с уменьшением толщины слоя оксида алюминия. Рисунок 5.15 (б) показывает, что спектры СПЭЭВР содержат как акустические (ТА), так и оптические (ТО) компоненты в двух (Г и Х) направлениях симметрии обратной решётки. Спектр полученный вычитанием одного из другого продемонстрирован на рисунке 5.15 (в). Видно, что первые гармоники акустических колебаний незначительно

уменьшаются по интенсивности при уменьшении толщины оксидного слоя с 170 нм до 80 нм. Напротив, гармоники оптических колебаний при таком же уменьшении толщины слоя сильно ослабляются. Гармоники высших порядков ослабляются в тонких слоях. При дальнейшем утонении оксида до 2 нм те же гармоники акустических и оптических фононов увеличивают свою энергию. В работе[137] продемонстрирован этот эффект «синего сдвига», который проявляет себя при достижении толщин слоя менее 80 нм. Это явление было разным для акустических и оптических возбуждений с различной поляризацией. На рисунке 5.16 показаны изменения параметров анизотропии для акустических ( $m_A$ ) и оптических ( $m_O$ ) фононных мод, рассчитанных по выражениям:

$$m_A = \omega_{LA}/\omega_{TA} \quad (5.3)$$

и

$$m_O = \omega_{LO}/\omega_{TO} \quad (5.4)$$

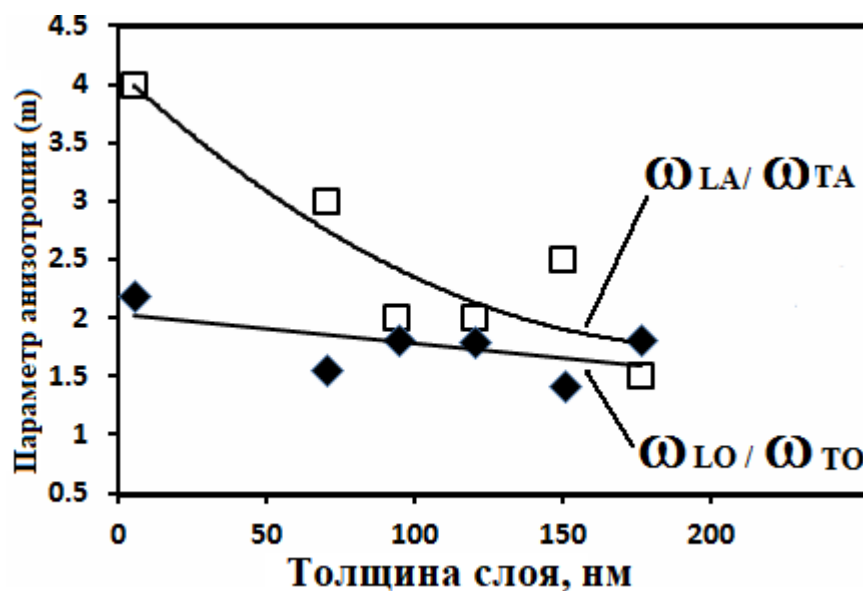


Рис. 5.16. Зависимость параметров анизотропии распространения фононов ( $m_A$ ,  $m_O$ ) от толщины слоёв  $Al_2O_3$ .

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 (ТА)-фононов происходит сильнее в тонких слоях по сравнению с толстыми. То есть фононная связь ТА увеличивается в основном в слое 8 нм. Скорее всего, такие очевидные и существенные размерные эффекты связаны с известной взаимосвязью длины свободного пробега фононов с геометрическими (кристаллографическими) параметрами структуры слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Коэффициент анизотропии акустических фононов в монокристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет примерно 1,13 [138]. В нашем случае параметр несколько выше и значительно увеличивается в тонких плёнках за счет анизотропного рассеяния фононов. Поскольку это явление наблюдается на частотах, контролирующих перенос тепла, оно, несомненно, влияет на анизотропию теплопроводности оксида алюминия.

Сопротивление распространению тепла в МДМ покрытиях кроме объема происходит и на границах раздела фаз. Как было нами установлено ранее (см. раздел 4.2 и рисунок 5.10), в многослойном нанокompозите межфазное тепловое сопротивление играет критическую роль для переноса тепла. Когда фаза 1 представляет собой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а фаза 2 — Ag, вероятность пропускания фононов позволяет характеризовать передачу энергии через границу [38]:

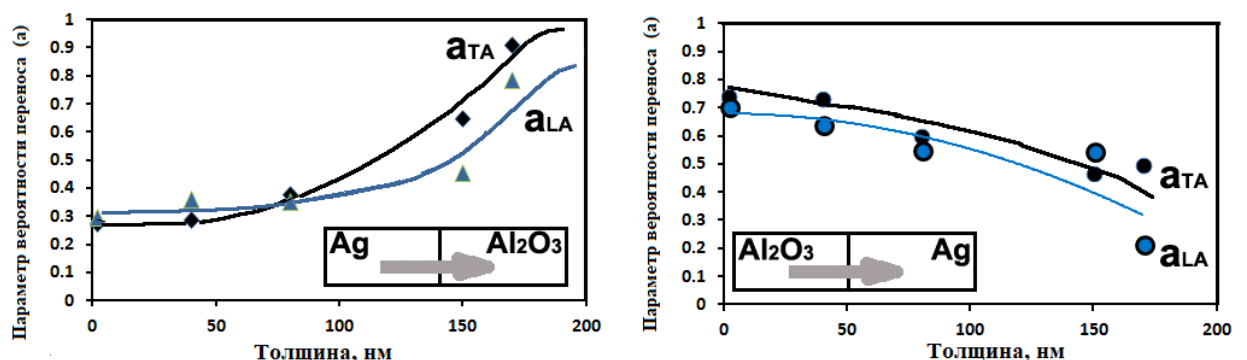
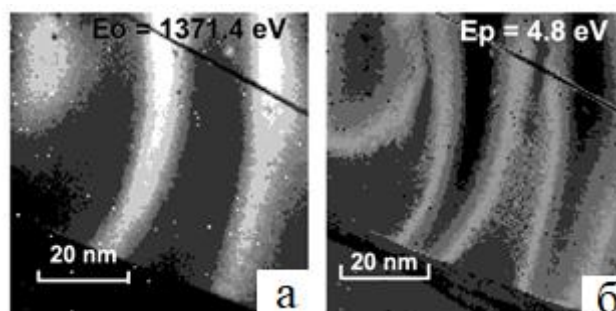


Рис. 5.17. Зависимость энергии фононов при переходе через межфазную границу в металл-диэлектрической структуре серебро / оксид алюминия от толщины отдельных слоёв.

Используя модельное уравнение (4.12) построены и объяснены графики 5.17. Пропускание фононов через границу «металл-диэлектрик» очень мало и соответствует приблизительно линейному соотношению для толщины слоя от 80 до 2 нм. Когда толщина индивидуальных слоёв растёт до 100 нм, величина пропускания границы нелинейно возрастает. Напротив, величина теплопередачи через границу от диэлектрика в металл линейно уменьшается.

В этом случае размерная зависимость не может быть объяснена традиционным сравнением длины свободного пробега и толщины слоя. Наблюдаемый размерный эффект трансграничного распространения фононов позволяет объяснить возросшую барьерную роль границ раздела в передаче энергии в многослойных МДМ покрытиях. Вероятность фононной теплопередачи от слоёв Ag к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  чрезвычайно мала для наноразмерной области. С другой стороны, учитывая, что фононная часть теплообмена в металлах в несколько десятков раз меньше плазмонного, можно предположить, что фононный механизм существенно ослаблен [119] в гетерофазных структурах с наноразмерными слоями. Поэтому необходимо изучить вклад плазмона в распространение тепла в многослойных нанокompозитах.



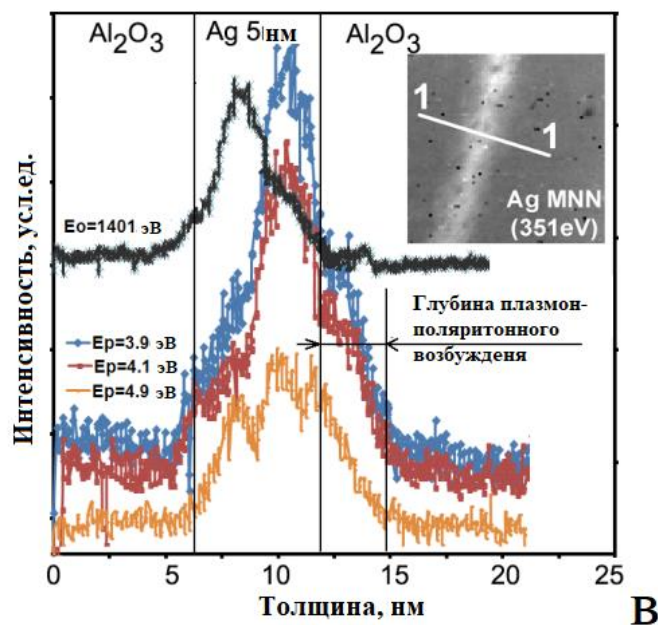


Рис. 5.18. Структура многослойного покрытия Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5/24 (образец №6 таблица 5.1): а — изображение в обратно рассеянных электронах (ВЕI); б — карта возбуждения плазмона при  $E_p = 4,8$  эВ; в — распределение плазмонных возбуждений в направлении 1-1 (на вставке изображения серебра, полученное в излучении Ag MNN).  $E_0$  - энергия обратно рассеянных электронов;  $E_p$  - энергия плазмонного резонанса.

На рисунках 5.18 (а – в) представлены изображения многослойной структуры покрытия Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5/24 нм, полученные методами сканирующей электронной и Оже-микроскопии. Изображение (а) получено в обратно рассеянных электронах ( $E_0 = 1371,4$  эВ), изображение (б) представляет собой плазмонное картирование при потере энергии  $E_p = 4,8$  эВ. Оже-изображение Ag MNN (АЕМ) и распределение линий интенсивности плазмонов вдоль линии 1–1 на АЕМ представлено на врезке рисунке (в) [А4]. На рисунке 5.18 (б) показаны распределение интенсивностей при энергии плазмона в 4,8 эВ, где возбужденные электроны, находящиеся в слое серебра, имеют наибольшую интенсивность (белая область), а отсутствие плазмонов соответствует диэлектрической части покрытия (черная область). В зависимости от энергии возбуждения плазмонов и толщины металлического слоя серебра формируется и различная карта распределения, либо симметричное, либо

асимметричное распределение интенсивности. Эти экспериментальные наблюдения очень хорошо согласуются с теоретическими расчетами [140]. Плазмон-поляритонный резонанс асимметричного типа наиболее вероятен в серебре толщиной более 5 нм. Рисунок 5.18 (в) показывает изменение интенсивности плазмона при различных энергиях возбуждения.

Асимметричное плазмонное возбуждение при 3,9 и 4,1 эВ распространяется вдоль фазовых границ. Эти плазмоны проникают в слой диэлектрика на некоторую глубину  $h$  через границу раздела благодаря плазмон-поляритонному взаимодействию (SPP) [A4]. Подобные пространственно неоднородные карты плазмонных возбуждений наблюдались ранее в нанокристаллах серебра и были изложены в исследовании [141]. Подобные карты распределения плазмонного резонанса в многослойном наноламинатном покрытии экспериментально получены впервые. Проникновение плазмон-поляритонов в диэлектрические слои достигает 2 - 5 нм в зависимости от энергии плазмонов и интенсивности их возбуждения. Глубина проникновения плазмон-поляритонов является важной характеристикой теплообмена. Возбуждение валентных электронов диэлектрика  $\text{Al}_2\text{O}_3$  электромагнитным «плазмонным» полем, существующим в пограничном слое Ag, сомнительно. На рисунке 5.11 показано, что валентные электроны O 2p и Al 2s сильно гибридизованы. Плотность электронных состояний (DOS) на уровне Ферми ничтожно мала. Межзонные электронные переходы из серебра в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут быть реализованы с помощью накачки внешней энергии. С другой стороны, мы знаем, что барьер Шоттки, измеренный в [139] для слоя Ag с толщиной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  35 нм, равен 1,72 эВ, что значительно уменьшает энергетический барьер для электронных переходов из валентной зоны Ag в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при накачке внешней энергией (рисунок 5.19) [A4].

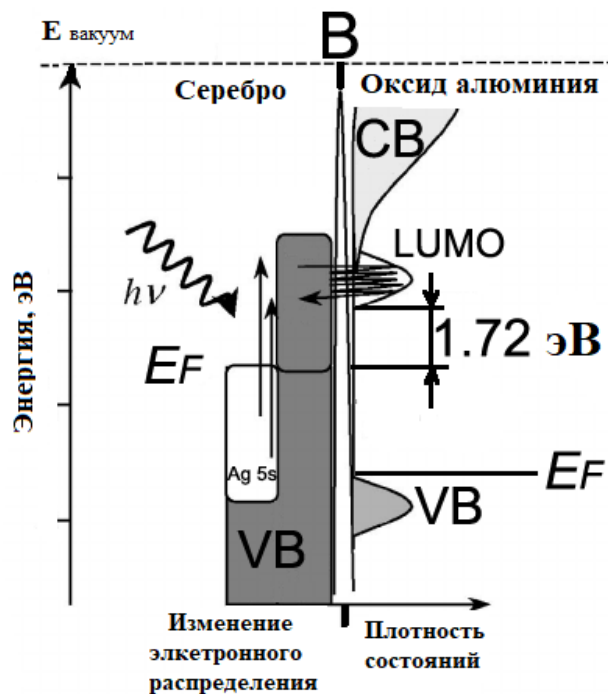


Рис. 5.19. Схема физических условий возбуждения плазмон-поляритонного взаимодействия на границе раздела нанослоёв Ag и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В - граница; VB - валентная зона; CB – зона проводимости;  $E_F$  - уровень Ферми; LUMO - нижняя незаполненная молекулярная орбиталь.

Возможно представить, что возбужденные электроны из зоны проводимости Ag загоняют в зону проводимости оксида под внешним источником энергии и граничным электромагнитным полем.

Под влиянием внешней 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и обратно. На этой картине 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. Как показано на рисунках 5.18 (б, в),

пространственное распределение возбуждений плазмонов очень сложно вблизи границ и в наноразмерных объёмах. С одной стороны, система Ag с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  помогает теплообмену электронным механизмом, а с другой стороны, происходит не упругое рассеяние на границе раздела фаз МДМ покрытия. 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 [141].

## Выводы по диссертационной работе

1) Установлены особенности возбуждения плазмонного резонанса в сложно организованном МДМ покрытии. Плазмонный резонанс распространяется в объеме 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 7 - 10 нм в  $\text{TiAlN}$  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 литературы:

1. X. Zhang, H. Fang, S. Tang, W. Ji, Determination of two-photon-generated free-carrier lifetime in semiconductors by a single-beam Z-scan technique// Applied Physics B-Lasers and Optics, 1997. v. 65(4-5), p. 549-554
2. Zhang, X.J., W. Ji, and S.H. Tang. Determination of optical nonlinearities and carrier lifetime in ZnO// Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1997,v. 14(8), p. 1951-1955
3. Bechtel, J.H. and W.L. Smith. 2-photon absorption in semiconductors with picosecond laser pulses// Physical Review B, 1976, v.13(8), p. 3515-3522
4. Foldvari, I.Nonlinear absorption of laser light in BiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> single crystal// Optics Communications, 1993,v. 102(3-4), p. 245-250
5. Taheri, B.Nonlinear absorption of laser light in Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> single crystals// Optical Materials, 1994, v. 3(4), p. 251-255
6. Tutt, L.W. and T.F. Boggess A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials// Progress in Quantum Electronics, 1993, v. 17(4), p. 299-338
7. Perry, J.W. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines// Optics Letters, 1994, V. 19(9), p. 625-627
8. Perry, J.W.Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response// Science, 1996, v. 273(5281), p. 1533-1536
9. Хрипунов Сергей Александрович. Нелинейно-оптическое преобразование многочастотного излучения в волоконно-дискретных лазерных системах/ Диссертация к.ф.-м.н. Новосибирск, 2017 г.
10. Chen, P.L. Picosecond kinetics and reverse saturable absorption of meso-substituted tetrabenzoporphyrins// Journal of Physical Chemistry, 1996, V.100(44), p. 17507-17512

11. Sun, Y.P. and J.E. Riggs. Organic and inorganic optical limiting materials// From fullerenes to nanoparticles. International Reviews in Physical Chemistry, 1999, v.18(1), p. 43-90
12. Christensen, N. Band structure of silver and optical interband transitions// Physica Status Solidi B-Basic Research, 1972,v. 54(2), p. 551-563
13. Christensen, N.E. and B.O. Seraphin. Relativistic band calculation and optical properties of gold// Physical Review B-Solid State, 1971,v. 4(10), p. 3321
14. Rosei, R. and D.W. Lynch. Thermomodulation spectra of Al, Au and Cu.// Physical Review B, 1972, V.5(10), p. 3883-3894
15. Rosei, R., Antonang.F, and U.M. Grassano. D bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation experiments// Surface Science, 1973,v. 37(1), p. 689-699
16. Rosei, R.. Temperature modulation of optical transitions involving fermi surface in Ag // Theory. Physical Review B, 1974, V.10(2), p. 474-483
17. Rosei, R., C.H. Culp, and J.H. Weaver. Temperature modulation of optical transitions involving fermi surface in Ag//Experimental. Physical Review B, 1974, V. 10(2), p. 484-489
18. Winsemius, P. Temperature dependence of optical properties of Au, Ag, and Cu// Journal of Physics F-Metal Physics, 1976, V.6(8), p. 1583-1606
19. Drude, P. On the electron theory of metals// Annalen Der Physik, 1900, v. 1(3), p. 566-613
20. Ordal, M.A. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared and far infrared// Applied Optics, 1983, V.22(7), p. 1099-1119
21. Theye, M.L. Investigation of the optical properties of Au by means of thin semitransparent films// Physical Review B-Solid State, 1970, V.2(8), p. 3060-3078

22. Beach, R.T. and R.W. Christy. Electron-electron scattering in intraband optical conductivity of Cu, Ag, and Au// Physical Review B, 1977. v. 16(12), p. 5277-5284
23. Parkins, G.R., W.E. Lawrence, and R.W. Christy. Intraband optical conductivity of  $\sigma(\omega, \tau)$  of Cu, Ag, and Au - contribution from electron-electron scattering// Physical Review B, 1981, V. 23(12), p. 6408-6416
24. Smith, J.B. and H. Ehrenreich. Frequency dependence of the optical relaxation time in metals// Physical Review B, 1982, V.25(2), p. 923-930
25. Dingle, R.B. The anomalous skin effect and the reflectivity of metals //Physica, 1953, V. 19(3), p. 311-347
26. Aspnes, D.E., E. Kinsbron, and D.D. Bacon. Optical properties of Au - sample effects// Physical Review B, 1980, V.21(8), p. 3290-3299
27. Parmigiani, F. Optical and electrical properties of thin silver films grown under ion bombardment// Physical Review B, 1986, V. 33(2), p. 879-888
28. Holstein. T., THEORY OF TRANSPORT PHENOMENA IN AN ELECTRON-PHONON GAS// Annals of Physics, 1964, V. 29(3), p. 410-535
29. Ricard, D., P. Roussignol, and C. Flytzanis. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids// Optics Letters, 1985, v. 10(10), p. 511-513
30. Hache, F., D. Ricard, and C. Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles - surface mediated resonance and quantum size effects// Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1986, V.3(12), p. 1647-1655
31. Hache, F., D. Ricard, and C. Girard. Optical nonlinear response of small metal particles - a self-consistent calculation// Physical Review B, 1988, V. 38(12), p. 7990-7996
32. Bloemer, M.J., J.W. Haus, and P.R. Ashley. Degenerate four wave mixing in colloidal gold as a function of particle size// Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1990, V. 7(5), p. 790-795

33. Dutton, T. Picosecond phase conjugate reflectivity of gold colloids by degenerate 4-wave mixing// Journal of Physical Chemistry, 1990, V.94(3), p. 1100-1105
34. Magruder, R.H. Physical and optical properties of Cu nanocluster fabricated by ion implantation in fused silica// Journal of Applied Physics, 1994, V.76(2), p. 708-715
35. Uchida, K. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass - copper and silver particles// Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1994, V.11(7), p. 1236-1243
36. Puech, K. Picosecond degenerate four wave mixing in colloidal solutions of gold nanoparticles at high repetition rates// Optics Letters, 1995, V.20(15), p. 1613-1615
37. Smith, D.D. Cancellation of photoinduced absorption in metal nanoparticle composites through a counterintuitive consequence of local field effects// Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1997, V.14(7), p. 1625-1631
38. Falconieri, M. Large third-order optical nonlinearity of nanocluster-doped glass formed by ion implantation of copper and nickel in silica// Applied Physics Letters, 1998, V.73(3), p. 288-290
39. Selvan, S.T. Sol-gel derived gold nanoclusters in silica glass possessing large optical nonlinearities// Journal of Physical Chemistry B, 2002, V.106(39), p. 10157-10162
40. Liao, H.B., W.J. Wen, and G.K.L. Wong. Preparation and optical characterization of Au/SiO<sub>2</sub> composite films with multilayer structure// Journal of Applied Physics, 2003, V.93(8), p. 4485-4488
41. Drachev, V.P. Size dependent  $\chi^{(3)}$  for conduction electrons in Ag nanoparticles// Nano Letters, 2004, V.4(8), p. 1535-1539
42. Wang, Q.Q. Optical resonant absorption and third-order nonlinearity of (Au,Ag)-TiO<sub>2</sub> granular composite films// Journal of Physics D-Applied Physics, 2005, V.38(3), p. 389-391

43. Ganeev, R.A. and A.I. Ryasnyansky. Nonlinear optical characteristics of nanoparticles in suspensions and solid matrices// Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006, V.84(1-2), p. 295-302
44. Porel, S.Optical power limiting in the femtosecond regime by silver nanoparticle-embedded polymer film// Journal of Applied Physics, 2007, V. 102(3)
45. Eesley, G.L. Observation of non-equilibrium electron heating in copper// Physical Review Letters, 1983, V. 51(23), p. 2140-2143
46. Elsayedali, H.E.Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper// Physical Review Letters, 1987,v. 58(12), p. 1212-1215
47. Schoenlein, R.W.Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals// Physical Review Letters, 1987, V. 58(16), p. 1680-1683
48. Brorson, S.D.Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant in metallic superconductors// Physical Review Letters, 1990, V. 64(18), p. 2172-2175
49. Tokizaki, T. Subpicosecond time response of third order optical nonlinearity of small copper particles in glass// Applied Physics Letters, 1994, V.65(8), p. 941-943
50. Ahmadi, T.S., S.L. Logunov, and M.A. ElSayed. Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles// Journal of Physical Chemistry, 1996, V. 100(20), p. 8053-8056
51. Hamanaka, Y.Ultrafast relaxation dynamics of electrons in silver nanocrystals embedded in glass// Journal of Luminescence, 1998, V. 76-77, p. 221-225
52. Allen, P.B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals// Physical Review Letters, 1987,v. 59(13), p. 1460-1463
53. Carpene, E. Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model// Physical Review B, 2006, V.74(2)
54. Sun, C.K.Femtosecond tunable measurement of electron thermalization in gold// Physical Review B, 1994, V.50(20), p. 15337-15348

55. Del Fatti, N. Nonequilibrium electron interactions in metal films// *Physical Review Letters*, 1998, V.81(4), p. 922-925
56. Link, S. Electron dynamics in gold and gold-silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron-phonon relaxation// *Journal of Chemical Physics*, 1999, V.111(3), p. 1255-1264
57. Bigot, J.Y. Electron dynamics in metallic nanoparticles// *Chemical Physics*, 2000, v.251(1-3), p. 181-203
58. Voisin, C. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles// *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, V.105(12), p. 2264-2280
59. Del Fatti, N. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles// *Chemical Physics*, 2000, V.251(1-3), p. 215-226
60. Devizis, A. and V. Gulbinas. Ultrafast dynamics of the real and imaginary permittivity parts of a photoexcited silver layer revealed by surface plasmon resonance// *Applied Optics*, 2008, V.47(10), p. 1632-1637
61. Kruglyak, V.V. Spectroscopic study of optically induced ultrafast electron dynamics in gold// *Physical Review B*, 2007, V.75(3), p. 6
62. Rotenberg, N. Nonlinear absorption in Au films: Role of thermal effects// *Physical Review B*, 2007, V. 75(15), p. 5
63. Del Fatti, N. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals// *Physical Review B*, 2000, V.61(24), p. 16956-16966
64. Berning, P.H. and A.F. Turner. Induced transmission in absorbing films applied to band pass filter design// *Journal of the Optical Society of America*, 1957, v. 47(3), p. 230-239
65. Macleod, H.A. *Thin-film optical filters*// 3 ed. 2001, Philadelphia, PA: Institute of Physics Publishing.

66. Smith, G.B. Noble metal based transparent infrared reflectors - experiments and theoretical analyses for very thin gold films// Journal of Applied Physics, 1986, V.59(2), p. 571-581
67. Kostlin, H. and G. Frank. Optimization of transparent heat mirrors based on a thin silver film between antireflection films// Thin Solid Films, 1982, V.89(3), p. 287-293
68. Lee, T.K. Linear and nonlinear optical properties of Au-polymer metallodielectric Bragg stacks// Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2006, v.23(10), p. 2142-2147
69. Scalora, M. Transparent, metallo-dielectric, one-dimensional, photonic band-gap structures// Journal of Applied Physics, 1998, v.83(5), p. 2377-2383
70. Bloemer, M.J. and M. Scalora. Transmissive properties of Ag/MgF<sub>2</sub> photonic band gaps// Applied Physics Letters, 1998, v. 72(14), p. 1676-1678
71. Sibilia, C. Electromagnetic properties of periodic and quasi-periodic one-dimensional, metallo-dielectric photonic band gap structures// Journal of Optics a- Pure and Applied Optics, 1999, v. 1(4), p. 490-494
72. Keskinen, M.J. Photonic band gap structure and transmissivity of frequency-dependent metallic-dielectric systems// Journal of Applied Physics, 2000, V.88(10), p. 5785-5790
73. Kloppel, A. Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties// Thin Solid Films, 2000, V.365(1), p. 139-146
74. Рашковский А.Ю. Размерные эффекты при формировании электронной структуры и физических свойств наноматериалов на основе Ag, PbS и ZnO// диссертационная работа, 2015 г.
75. Рашковский А.Ю. Размерные эффекты при формировании электронной структуры и физических свойств наноматериалов на основе Ag, PbS и ZnO// автореферат к работе, 2015 г.

76. Xiao, M.F. A calculation of dispersion relation  $K(\omega)$  for Ag/MgF<sub>2</sub> one-dimensional photonic band-gap structure// Materials Letters, 2002, v.56(6), p. 945-947
77. Choi, Y.K.Improved transmittance in one-dimensional metallic photonic crystals// Physica B-Condensed Matter, 2003, 338(1-4), p. 132-135
78. Sarto, M.S.Nanotechnology of transparent metals for radio frequency electromagnetic shielding// Ieee Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2003, v.45(4), p. 586-594
79. Jaksic, Z., M. Maksimovic, and M. Sarajlic. Silver-silica transparent metal structures as bandpass filters for the ultraviolet range// Journal of Optics a-Pure and Applied Optics, 2005, v. 7(1), p. 51-55
80. Kee, C.S., K. Kim, and H. Lim. Optical resonant transmission in metal-dielectric multilayers// Journal of Optics a-Pure and Applied Optics, 2004, V. 6(1), p. 22-25
81. Lee, J.H.Optical and structural properties of TiO<sub>2</sub>/Ti/Ag/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ITO/Ag/ITO/TiO<sub>2</sub> metal-dielectric multilayers by RF magnetron sputtering for display application// Journal of the Korean Physical Society, 2004, V.44(3), p. 750-756
82. Wang, Z.G., Q.L. Chen, and X. Cai. Metal-based transparent heat mirror for ultraviolet curing applications// Applied Surface Science, 2005, V.239(3-4), p. 262-267
83. Wu, Y.G.One-dimensional heterostructural metallodielectric photonic band gap material for the modification of emission spectrum of BaF<sub>2</sub> scintillator// Applied Physics Letters, 2004, V.85(19), p. 4337-4339
84. Yu, J.F. Absorption in one-dimensional metallic-dielectric photonic crystals// Journal of Physics-Condensed Matter, 2004, V.16(7), p. L51-L56
85. Sarto, M.S.Nanolayered lightweight flexible shields with multidirectional optical transparency// Ieee Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2005, V. 47(3), p. 602-611

86. G.Ertl, J. K"uppers. Low energy electrons and surface chemistry.// VCH Verlagsgellschaft. Distribution, , VCH Publishers USA,1985.
87. Ковалев А.И, Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов//М.: Металлургия, 1989.
88. ЗигбанК Нордлинг К. Электронная спектроскопия.//.. М.: Мир, 1971.
89. WagnerC.D., DavisL.E., ZellerM.V.. //Surf. Interf. Anal. ,1981, V.3, P.211-217
90. WagnerC.D., DavisL.E., ZellerM.V. //Surf. Interf. Anal. 1981, V.3, P.211-217
91. SeahM.P., AnthonyM.T. // Surf. Interf. Anal. 1984, V. 6, №5, P.230-241
92. НефедовВ.И.//. Рентгеноэлектроннаяспектроскопия химических соединений.М.: Химия, 1984.
93. H. Ibach, D. L. Mills. Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations.// Academic Press, New York, 1982.
94. M.Росса. Low-energy EELS investigation of surface electronic excitations on metals. //Surface Science Reports, 1995, 22, (1-2):1–71,.
95. M Pl Seah ,WA Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids.// Surface and interface analysis, 1979,1(1), 2–11.
96. H. Ibach. Electron energy loss spectrometers: the technology of high performance// Springer, 1991, v. 63.
97. R.F. Willis, Springer. Vibrational Spectroscopy of Adsorbates//Surface Analysis-The principal Techniques ,1980, , ed. John C. Vickerman, John Wiley & Sons, 1999.
98. van Buuren, L.N. Dinh, L.L. Chase, W.J. Siekhaus, L.J. Terminello. Phys. Rev. Lett, , 1998, V. 80, p.3803.
99. V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, J.G. Tobin. Phys. Rev. Lett. 1991, v.66 p.2786.
100. <http://www.uni-leipzig.de/~unifit>, 2014
101. Verbeeck, G. Bertoni, Ultramicroscopy, 2009, v.109, p.1343–1352
102. W. H. Richardson, JOSA, 1972, v.62 (1), p.55–59

103. Вайнштейн Д.Л. Анализ протяженной тонкой...., диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н., Москва: 2000г.
104. D.L. Wainstein, A.I. Kovalev. Fine determination of interatomic distances on surface using extended energy-loss fine structure (EELFS) data: peculiarities of the technique, // Surface and Interface Analysis, 2002, v. 34 p. 230-233
105. D. Cahill. Rev. Sci. Instrum, 2004, v.75, p. 5119
106. J M Pitarke, V M Silkin, E V Chulkov and P M Echenique, Theory of surface plasmons and surface-plasmonpolaritons. //Rep. Prog. Phys., 2007, v. 70 ,p. 1–87
107. A. I. Kovalev, D. L. Wainstein, A. Yu. Rashkovskiy, R. Gago, F. Soldera, J. L. Endrino, and G. S. Fox-Rabinovich //Interface-Induced Plasmon Nonhomogeneity in Nanostructured Metal-Dielectric Planar Metamaterial. Journal of Nanomaterials, 2015, v. 2015, 9
108. J. Tiggesbiumker, L. Koeller, K.H. Meiweis-Broer and A. Liebsch. Blue shift of the Mie plasma frequency in Ag clusters and particles// Phys. Rev.,1993, V. 48, R1749
109. M. Rocca.Low-energy EELS investigation of surface electronic excitations on metals// Surface Science Reports,1995, v. 22, p. 1-71
110. Henrique T. M. C. M. Baltar, KrystynaDrozdzowicz-Tomsia and Ewa M. Goldys. Propagating Surface Plasmons and Dispersion Relations for Nanoscale Multilayer Metallic-Dielectric Films //Plasmonics - Principles and Applications ,2012,
111. [http://www.bandstructure.jp/Table/BAND/band\\_png/ag39275a.ps.png](http://www.bandstructure.jp/Table/BAND/band_png/ag39275a.ps.png) (1996 - 2017)
112. Vogtcnhuber-Pawelczak, D., Hcrzig, P., Klima, J. A theoretical investigation of titanium aluminium nitrides, (Ti, Al)N: electronic structure and chemical bonding// Condensed Matter, 1991, v.84, p.211-219
113. Yu, Y.H. .Thickness dependence of surface plasmon damping and dispersion in ultrathin Ag films //Phys. Rev.,2005, v. B72, 205405

114. Samania, M.K. Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc// Thin Solid Films, 2015, v.578, p. 133–138
115. Gong, J., Dai, R., Wang, Z., Zhang, Z. Thickness dispersion of surface plasmon of Ag nano-thin films: determination by ellipsometry iterated with transmittance method// Sci. Rep.,2015, v.5, p. 9279
116. Schmitz, A.C. .Schottky barrier properties of various metals on n-type GaN//Semicond. Sci. Technol.,1996, v. 11, p. 1464-1467
117. Peng, B. . Low lattice thermal conductivity of stanine// Sci. Rep., 2016, v.6, 20225
118. Wang, H., Xu, Y., Shimono, M., Tanaka, Y., Yamazaki, M. Computation of interfacial thermal resistance by phonon diffuse mismatch model // Mater. Trans.,2007, JIM48, p. 2349 - 2352
119. Kovalev, A.I.The confinement of phonon propagation in TiAlN/Ag multilayer coatings with anomalously low heat conductivity // Appl. Phys. Lett., 2016, v. 108, 223106
120. Lukes, J.R., Li, D.Y., Liang, X.-G., Tien, C.-L. Molecular dynamics study of solid thin-film thermal conductivity // J. Heat Transfer, 2000, v. 122, p. 536–543
121. Wolff, P. Theory of plasma waves in metals// Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 18–23
122. Lee,W.-J.; Kim, J.-E.; Park, H.Y.; Lee, M.-H. Silver superlens using antisymmetric surface plasmon modes// Opt. Express,2010, v.18, p. 5459–5465
123. Barnes, W.L. Surface plasmon–polariton length scales: A route to sub-wavelength optics// J. Opt. A Pure Appl. Opt., 2006, v. 8, p.87–S93
124. Ealet, B.; Elyakhloufi, M.H.; Gillet, E.; Ricci, M. Electronic and crystallographic structure of -alumina thin films// Thin Solid Films, 1994, v. 250,p. 92–100.
125. Tiggesbiumker, J.; Koeller, L.; Meiweis-Broer, K.H.; Liebsch, A. Blue shift of the Mie plasma frequency in Ag clusters and particles// Phys. Rev. A ,1993, v. 48, R1749

126. Naik, G.V.; Schroeder, J.L.; Ni, X.; Kildishev, A.V.; Sands, T.D.; Boltasseva, A. Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths// *Opt. Mater. Express*, 2012, v.2, p. 478–489.
127. Robertson, J. High dielectric constant oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2004, v. 25
128. Ankit Jain and Alan J. H. McGaughey. Thermal transport by phonons and electrons in aluminum, silver, and gold from first principles, Supplementary Information// *Phys. Rev.B*, 2016, v.93, 081206(R)
129. A. Majumdar. Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films// *ASME HTD*, V. 184, Atlanta GA, 1991, p. 34-41
130. Anatoly I. Kovalev, Dmitry L. Wainstein, Alexandr Yu. Rashkovskiy, Anna Osherov, Yuval Golan. Size shift of XPS lines observed from PbS nanocrystals// *Surface and Interface Analysis*, 2010, V 42 , Issue 6-7, P850 – 854
131. A.Kovalev, D. Wainstein, A. Rashkovskiy, Y. Golan, A. Osherov, N. Ashkenasi. Complex investigation of electronic structure transformations in Lead Sulfide nanoparticles using a set of electron spectroscopy techniques// *Vacuum*, 2012, v.86, p. 638-642
132. D.L. Wainstein and A.I. Kovalev. Regularities of electronic structure transformations in nanomaterials with decreasing their characteristic size// *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2017, 857 012055
133. D. G. Cahill. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance// *Rev. Sci. Instrum*, 2004, V.75, ,p. 5119-5122
134. Caroline S. Gorham, John T. Gaskins, Gregory N. Parsons, Mark D. Losego, and Patrick E. Hopkins. Density dependence of the room temperature thermal
135. S. J. Mousavi, M. R. Abolhassani, S. M. Hosseini, and S. A. Sebt. Comparison of Electronic and Optical Properties of the  $\alpha$  and  $\kappa$  Phases of Alumina Using Density Functional Theory.// *Chinese Journal of Physics*, 2009, V 47p.862-873

136. Sang Ryu, Woonam Juhng , and Youngman Kim. Effect of Microstructure on Thermal Conductivity of Cu, Ag Thin Films.// Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, V. 10, p. 3406–3411
137. D. M. Liu and W. H. Tuan Microstructure and thermal conduction properties Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag composites.// Acta mater. ,1996,V. 44, No. 2, pp. 813-818
138. Henrique T. M. C. M. Baltar, Krystyna Drozdowicz-Tomsia and Ewa M. Goldys. Propagating Surface Plasmons and Dispersion Relations for Nanoscale Multilayer Metallic-Dielectric Films //Publisher: InTech, 558 pages, 2012
139. Jaysen Nelayah, Mathieu Kociak, Odile Stéphan, F. Javier García de Abajo, Marcel Tencé, Luc Henrard, Dario Taverna, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán & Christian Colliex. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle// Nature Physics, 2007, v.3, p.348 - 353
140. K. Singh, S.N.A. Hammond. //Turkish J. Phys., 1998, v.22, p.315
141. A. Kovalev, D. Wainstein, G. Fox-Rabinovich, S. Veldhuis, K. Yamamoto. Features of self-organization in nanostructuring PVD coatings on base of polyvalent metal nitrides under severe tribological conditions// Surface and Interface Analysis, 2008, v. 40, issue 3-4, p. 881-884,