

## КОНЦЕПЦИЯ ПОГЛОЩАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

**В.М. Лелевкин, К.А. Молдосанов**

Рассматриваются физические механизмы, снижающие отражательную способность поверхности в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне. Предлагаются сплавы для покрытий, повышающие интенсивность диссипации энергии электромагнитной волны в скин-слое.

*Ключевые слова:* отражательная способность; покрытие; вакуумный ультрафиолет; поглощение.

В аппаратуре, работающей в открытом космосе, необходимо подавлять влияние линии Лайман- $\alpha$  спектра водорода (длина волны 121,6 нм; энергия фотонов 10,2 эВ). Это самая интенсивная линия ультрафиолетового излучения Солнца, вызывающая шум детекторов [1–3]. Для снижения влияния линии Лайман- $\alpha$  на приборах следует создавать специальный рельеф путём нанесения на них светопоглощающего покрытия из сплава алюминия с 3d-металлами (*V, Cr, Mn*), в котором электромагнитное излучение *затухает*, а его энергия *диссипирует*, превращаясь в теплоту.

Применение описанных здесь подходов позволило уменьшить отражательную способность на длине волны 121,6 нм до 1,5–2%. Использование же дополнительного слоя из наночастиц способствует дальнейшему снижению этого параметра.

### 1. Снижение отражательной способности на рельефе поверхности

Светопоглощающее покрытие должно иметь относительно грубый поверхностный рельеф, с характерными размерами пиков и ямок-светоловушек, во много раз превышающими длину волны 121,6 нм (на рис. – *a*). На этот грубый рельеф наносится другой шероховатый слой из пиков и ямок с характерными размерами, близкими к длине волны 121,6 нм (на рис. – *b*). Затем наносятся сферические наночастицы со средним диаметром, близким к 16 нм (на рис. – *c*). Материал наночастиц шероховатого слоя и грубого поверхностного рельефа – сплав *Al* с 3d-металлами. Физические эффекты, используемые для светопоглощения, – следующие:

- (i) Возбуждение фотонов на поверхностных плазмонах на наночастицах;
- (ii) Возбуждение плазмонов в структурах типа “металл-изолятор-металл” (М-И-М), обра-

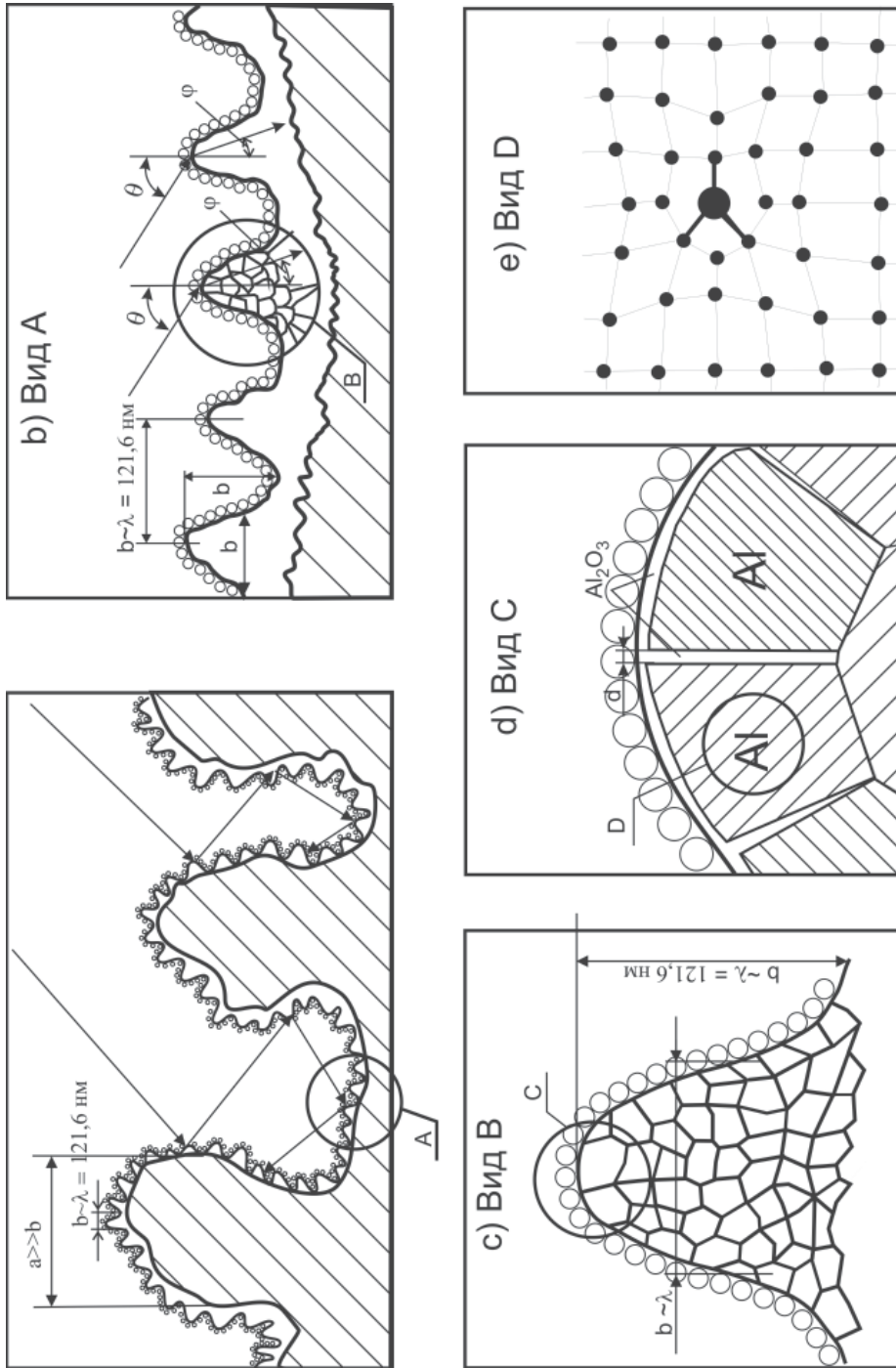
зуемых в шероховатом слое-подложке при окислении;

- (iii) Дифракция света на деталях поверхности шероховатого слоя (пиках и ямках) с характерными размерами, близкими к длине волны 121,6 нм;
- (iv) Многократное переотражение света в светоловушках грубого рельефа с характерными размерами, во много раз превышающими длину волны 121,6 нм;
- (v) Рассеяние электронов – во всех эффектах (i)-(iv).

Покрытие “работает” следующим образом. Падающие фотоны возбуждают на поверхности наночастиц колебания поверхностной плотности электронов (*поверхностные плазмоны*). Если диаметр наночастиц близок к длине свободного пробега электрона в *Al* (16 нм), то из-за рассеяния электронов, участвующих в осцилляциях, на границах наночастиц плазмоны будут затухать и превращать энергию фотонов в теплоту. Отражательная способность слоя из наночастиц снижается.

Часть фотонов, не провзаимодействовавших с наночастицами, возбуждает другой тип плазмонов – на окисленных границах зёрен-кристаллитов шероховатого слоя (под слоем наночастиц).

Другая часть фотонов дифрагирует на шероховатом слое с пиками и ямками. Последний рассматривается как набор большого числа дифракционных решёток, что обеспечивает дифракцию световых волн с проникновением их в скин-слой шероховатого слоя-подложки (на рис. – *b*). Это явление повышает вероятность взаимодействия падающих фотонов с электронами подложки и обеспечивает передачу энергии и импульса фотонов электронам. Рассеяние возбуждённых в скин-слое электронов на ионах решётки или



Концепция светопоглощающего покрытия.

других электронах приводит к снижению вероятности испускания возбуждёнными электронами фотонов – к снижению отражательной способности покрытия.

Для повышения вероятности рассеяния электронов в материале наночастиц, шероховатого слоя и грубого поверхностного рельефа, в него вносятся атомы примеси, способствующие рассеянию электронов (на рис. – *e*). В качестве примесей выбираются атомы переходных *3d*-металлов – *V*, *Cr* и *Mn*, а также атомы *p*-элементов (*N* или *C*).

Многочисленное рассеяние отражённых фотонов в полостях ямок-светоловушек грубого рельефа (на рис. – *a*) повышает вероятность светопоглощения благодаря многократному (при каждом акте переотражения света) повторению перечисленных в пунктах (*i*), (*ii*) и (*iii*) эффектов. Эти эффекты сопровождаются рассеянием электронов и превращением энергии световой волны в тепло.

Таким образом реализуется многоуровневая система снижения отражательной способности поверхности.

**1.1. Многократное рассеяние света в светоловушках.** В полостях светоловушек (на рис. – *a*) световая волна передаёт свою энергию электронам покрытия. В результате многократного переотражения волны интенсивность света и отражательная способность поверхности постепенно снижаются. Кроме того, каждая из полостей представляет собой подобие микроцилиндров Фарадея для фотоэмитированных электронов, и они могут снизить и фотоэлектронную эмиссию из электродов приборов.

**1.2. Дифракция падающего света на шероховатой поверхности.** На гладкой металлической поверхности фотон не может непосредственно передать свою энергию и импульс электрону проводимости: его импульс слишком мал. На шероховатой же поверхности металла фотон может возбудить электрон, так как на границе раздела “вакуум-металл” фотон способен провзаимодействовать с акустическим фононом, обладающим большим импульсом  $\hbar\chi$ .

Шероховатая поверхность рассматривается как набор большого числа синусоидальных дифракционных решеток, пропускающих свет в скин-слое металла. Она является непериодической структурой с пропускающей способностью, описываемой интегралом Фурье. На такой структуре дифракция света с длиной волны  $\lambda$  есть комбинация дифракций первого порядка на каждой Фурье-компоненте функции, представ-

ляющей пропускающую способность фотонов в скин-слое металла (на рис. – *b*):

$$b \cdot \sin\varphi = b \cdot \sin\theta \pm \lambda,$$

где  $b$  – размер неоднородности на шероховатой поверхности (непрерывно изменяющийся период);  $\theta$  – угол падения;  $\varphi$  – угол дифракции. Умножим данное выражение на величину  $2\pi\hbar/(b \cdot \lambda)$  и получим соотношение в терминах импульсов фотона:

$$\hbar k_{m,x} = \hbar k_{v,x} \pm (2\pi\hbar/b),$$

здесь  $\hbar k_{v,x}$  и  $\hbar k_{m,x}$  – проекции вектора импульса фотона на условную плоскую границу раздела “вакуум-металл”; они лежат, соответственно, на вакуумной и металлической стороне шероховатой поверхности.

Таким образом,  $\hbar k_{m,x}$  – компонента импульса фотона в скин-слое металла, а физический смысл величины  $(2\pi\hbar/b)$  – это импульс, полученный фотоном, проникшим в скин-слой от дифракционной решетки, соответствующей данной Фурье-компоненте.

Электрон металла в скин-слое может воспринять от фотона не любые значения энергии и импульса, а лишь те, которых “касаются” концы векторов суммарных импульсов  $\hbar \cdot [k' + (2\pi\hbar/b) + \hbar\chi]$  в так называемой “области одночастичных возбуждений” [2] (здесь  $\hbar k'$  – импульс падающего фотона).

В приведенном выражении период  $b$  изменяется непрерывно. Поэтому увеличивается число случаев, когда фотон передает свою энергию и импульс электрону. Для каждого вектора фотона  $\hbar\chi$  существует множество векторов  $(2\pi\hbar/b)$ , векторная сумма которых обеспечивает выполнение законов сохранения энергии и импульса, то есть попадание концов векторов суммарных импульсов  $\hbar \cdot [k' + (2\pi\hbar/b) + \hbar\chi]$  в “область одночастичных возбуждений” [2]. Таким образом, дифракция падающего света на шероховатой поверхности повышает интенсивность взаимодействия фотонов с электронами в скин-слое покрытия. Однако этого недостаточно для снижения отражательной способности: возбуждённый фотоном электрон нужно теперь рассеять – отнять у него полученную у волны энергию, чтобы он не успел испустить вторичный фотон, то есть не создал “отражённый” свет. Об этом – см. в п. 2.

**1.3. Возбуждение плазмонов на наночастицах падающим светом.** Использование наночастиц алюминия в качестве наружного слоя покрытия позволяет “поглощать” фотоны за счёт возбуждения ими поверхностных плазмонов на поверхности наночастиц. Согласно [4], фотоны с энергией 10,2 эВ могут передавать свою энер-

гию и импульс плазмонам, возбуждаемым в кластерах из сферических наночастиц алюминия. Отражательная способность покрытия из таких кластеров будет понижена.

Наличие у наночастиц границы – поверхности – обеспечивает снижение отражательной способности и за счёт рассеяния электронов поверхностью. Средняя длина свободного пробега электрона в алюминии равна 16 нм. Следовательно, у наночастиц с размером, близким к 16 нм, вероятность рассеяния электронов поверхностью будет повышенной.

## 2. Снижение отражательной способности в скин-слое материала покрытия

**2.1. Эффекты в скин-слое окисленного алюминия.** При окислении поверхности алюминия наблюдается снижение его отражательной способности в диапазоне частот ниже плазменной  $\omega_p$ . Это может быть вызвано двумя процессами: 1) рассеянием электронов на прослойках  $Al_2O_3$ , образующихся по границам кристаллитов алюминия в пределах глубины скин-слоя; 2) возбуждением плазмонов на образующихся при окислении системах М-И-М, то есть  $Al-Al_2O_3-Al$  (на рис. – *d*).

Особенность закона дисперсии плазмонов в системах М-И-М – наличие ветви возбуждений в диапазоне между объёмной плазменной частотой  $\omega_p$  и частотой классических поверхностных плазмонов  $\omega_s = \omega_p / (1 + \epsilon)^{1/2}$  ( $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость изолятора, разделяющего металлические части). Выбор  $Al$  в качестве металла покрытия удобен тем, что у него эта ветвь возбуждений лежит между  $\omega_p = 15$  эВ и  $\omega_s = 7,3$  эВ, а частота фотонов 10,2 эВ попадает в диапазон существования ветви. Фотоны с энергией 10,2 эВ получают недостающий для возбуждения плазмона ветви импульс у эффективной дифракционной решётки (см. п. 1.2, шероховатая граница раздела  $Al-Al_2O_3$ ), возбуждают в системе  $Al-Al_2O_3-Al$  плазмоны с той же энергией и исчезают. В результате, отражательная способность окисленной поверхности алюминия снижается.

Толщина слоя окисла  $Al_2O_3$  составляет 20–50 Å, а его пропускание, согласно данным [5], при энергии фотонов 10,2 эВ равно 0,69–0,86. То есть слой окисла довольно прозрачен: 69–86% падающего излучения достигает систем М-И-М или зёрен  $Al$ . Поэтому необходимы меры для обеспечения затухания световой волны и в алюминии.

**2.2. Повышение интенсивности рассеяния электронов путём увеличения плотности электронных состояний на уровне Ферми алю-**

**миния.** Этот подход реализуется при использовании сплавов  $Al-V$ ,  $Al-Cr$ ,  $Al-Mn$  в качестве материала покрытия. В них *d*-зона от электронов  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$  попадает в область вблизи энергии Ферми  $E_F$  алюминия [6]; в результате плотность электронных состояний вблизи  $E_F$  этих сплавов повышается, а в материале покрытия обеспечивается интенсивное рассеяние электронов. В наночастицах из этих сплавов помимо возбуждения поверхностных плазмонов, происходит диссипация энергии волны и за счёт рассеяния электронов. Электроны, возбуждённые фотонами, интенсивно передают энергию и импульс атомам “решётки” и другим электронам вместо испускания вторичных фотонов. Соответственно, отражательная способность покрытия из наночастиц  $Al-V$ ,  $Al-Cr$  или  $Al-Mn$  понижается.

Электропроводность – параметр, характеризующий интенсивность рассеяния электронов проводимости в сплаве. Зависимость электропроводности алюминия от содержания добавок  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$  [7] подтверждает, что введение этих добавок повышает интенсивность рассеяния электронов.

**2.3. Повышение интенсивности рассеяния электронов путём введения в алюминий *p*-примесей.** Поскольку де-Бройлевская длина волны  $\lambda_{де-Б}$  фермиевских электронов в  $Al$  равна 3,6 Å и сравнима с размером атома, то повысить интенсивность рассеяния электронов в  $Al$  можно за счёт примесных атомов, способных разупорядочить кристаллическую решётку. В качестве таковых выгодно выбирать так называемые *p*-элементы, образующие ковалентные связи с атомами кристалла-матрицы. Пространственная направленность ковалентных связей и их высокая прочность определяют локальную структуру вокруг примесного атома, которая может и не совпадать со структурой матрицы – в этом случае происходит деформация решётки.

Согласно шкале электроотрицательности Полинга, при изменении положения *p*-элемента вдоль группы или периода Периодической системы элементов Менделеева, максимальную деформацию решётки алюминия будут вызывать *p*-элементы, расположенные вверху групп и в конце периодов. Таким образом, азот и углерод – приемлемые *p*-элементы для деформации решётки.

## Литература

1. Moldosanov K.A., Samsonov M.A., Kim L.S. et al. Highly Absorptive Coating for the Vacuum Ultraviolet Range // Applied Optics. – 1998. – Vol. 37, No.1. – P. 93–97.

2. *Moldosanov K.A., Henneck R., Skrynnikov A.M. et al.* Reflectivities of Light-Absorptive Coatings Within Visible Wavelengths Range / In: “Current Developments in Lens Design and Optical Systems Engineering”, Robert E. Fischer, R. Barry Johnson, Warren J. Smith, and William H. Swantner; Eds. // Proceedings of SPIE. – 2000. – Vol. 4093. – P. 181–192.
3. *Moldosanov K.A., Henneck R., Samsonov M.A. et al.* 121.6 nm stray light reduction methods for solar wind characterization instruments / In: “Innovative Telescopes and Instrumentation for Solar Astrophysics”, Stephen L. Keil and Sergey V. Avakyan, Eds. // Proceedings of SPIE. – 2003. – Vol. 4853. – P. 511–522.
4. *Riikonen S., Romero I., and Garcia de Abajo F.J.* Plasmon tunability in metallodielectric metamaterials // Phys. Rev. – 2005. – Vol. 71. – P. 235.
5. *Hagemann H.-J., Gudat W. and Kunz C.* Optical constants from the infrared to the X-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Report DESY SR-74/7. – Hamburg, 1974.
6. *Анисимов В.И., Антропов В.П., Губанов В.А. и др.* Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях. – М.: Наука, 1989. – 224 с.
7. *Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В.* Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. – М.: Металлургия, 1974. – 488 с.