ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО» ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ТОМИЛИН СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЁНОК

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор Бержанский Владимир Наумович

Симферополь 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | | |
|---|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | | 7 |
| Глава 1 СВЕРХТОН | ІКИЕ И НАНООСТРОВКОВЫЕ ПЛЁНКИ: МЕТОДЫ | |
| ПОЛУЧЕНИЯ, СТР | УКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ | |
| И ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА | | |
| 1.1 Методы г | юлучения металлических тонкопленочных покрытий. | 15 |
| 1.2 Механизм | мы формирования тонкоплёночных покрытий. | 17 |
| 1.3 Особенно | ости электрической проводимости сверхтонких и | |
| наноостровковых металлических плёнок. | | 23 |
| 1.4 Оптическ | ие и плазмонные свойства сверхтонких и | |
| наноостровко | овых металлических плёнок. | 26 |
| 1.4.1 | Плазмонный резонанс в наноплёнках. | 27 |
| 1.4.2 | Плазмонный резонанс в наночастицах. | 32 |
| Краткие выво | оды. | 37 |
| Глава 2 СИНТЕЗ И | ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКИХ И | |
| НАНООСТРОВКО | ЗЫХ ПЛЁНОК. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ | |
| ЭКСПЕРИМЕНТА | | 38 |
| 2.1 Вакуумны | ые методы осаждения сверхтонких металлических плёнок. | 38 |
| 2.2 Контроль толщины осаждаемых покрытий. | | 41 |
| 2.3 Методы формирования наноостровковой структуры металлических | | |
| плёнок. | | 43 |
| 2.4 Методы и | и методики исследования электрофизических свойств | |
| сверхтонких | и наноостровковых металлических плёнок. | 46 |
| 2.4.1 I | Ісследование образцов на воздухе. | 46 |
| 2.4.2 I | Асследование образцов в вакууме. | 49 |
| 2.5 Методы и | и методики исследования морфологии поверхности | |
| сверхтонких | и наноостровковых металлических плёнок. | 51 |
| 2.6 Методы и | и методики исследования оптических свойств сверхтонких | |
| и наноостров | вковых металлических плёнок. | 53 |
| 2.7 Методы и | и методики исследования плазмон-поляритонного | |
| резонанса в с | верхтонких и наноостровковых металлических плёнках. | 56 |

| Краткие выводы. | 57 |
|--|-----|
| Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ И МЕХАНИЗМОВ | |
| ФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ | |
| ОСТРОВКОВЫХ ПЛЁНОК | |
| 3.1 Влияние параметров вакуумной термообработки на морфологию | |
| островковых металлических плёнок. | 58 |
| 3.2 Диффузионная модель образования наноразмерных структур при | |
| термоактивированной грануляции сверхтонких плёнок. | 66 |
| 3.2.1 Механические напряжения на интерфейсе «плёнка- | |
| подложка». | 66 |
| 3.2.2 Влияние взаимодиффузии на интерфейсе «плёнка-подложка» | |
| на формирование островковой структуры покрытия. | 68 |
| 3.2.3 Кинетика образования наноостровков в результате | |
| поверхностной самодиффузии. | 71 |
| 3.3 Морфология и элементный состав сверхтонких и наноостровковых | |
| металлических покрытий полученных методом «тонкой заслонки». | 78 |
| 3.4 Морфология наноостровковых металлических плёнок полученных | |
| при совместном использовании методов «тонкой заслонки» и | |
| термоактивированной грануляции. | 83 |
| Краткие выводы. | 87 |
| Глава 4 ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ | |
| СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ И НАНООСТРОВКОВЫХ | |
| МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК | |
| 4.1 Электрофизические свойства контакта на интерфейсе | |
| «наноостровковая Pd плёнка – Si подложка». | 90 |
| 4.2 Модель проводимости системы «наноостровковая Pd плёнка – Si | |
| подложка». | 97 |
| 4.3 Исследование особенностей проводимости сверхтонких и | |
| наноостровковых металлических плёнок на диэлектрических | |
| подложках. | 100 |
| 4.3.1 Исследование изменения проводимости металлических | |
| пленок в процессе их осаждения. | 101 |

| 4.3.2 Исследование вольт-амперных характеристик сверхтонких и | | |
|---|-----|--|
| наноостровковых металлических плёнок на диэлектрических | | |
| подложках. | 105 | |
| 4.3.3 Температурная зависимость проводимости сверхтонких и | | |
| наноостровковых металлических плёнок на диэлектрических | | |
| подложках. | 106 | |
| 4.4 Прыжковая модель проводимости островковых металлических | | |
| плёнок. | 119 | |
| Краткие выводы. | 129 | |
| Глава 5 ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И | | |
| ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ И НАНООСТРОВКОВЫХ | | |
| МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК | 131 | |
| 5.1 Синтез образцов сверхтонких и наноостровковых плёнок для | | |
| исследования оптических и плазмонных свойств. | 131 | |
| 5.2 Исследование спектров пропускания сверхтонких и | | |
| наноостровковых металлических плёнок. | 133 | |
| 5.3 Анализ резонансных свойств электронной плазмы сверхтонких и | | |
| наноостровковых металлических плёнок. | 145 | |
| 5.4 Исследование поверхностных резонансных плазмон-поляритонных | | |
| состояний в тонких металлических плёнках. | 151 | |
| Краткие выводы. | 155 | |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ | | |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | | |
| СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ | 172 | |
| БЛАГОДАРНОСТИ | 177 | |

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – Атомно-силовая микроскопия

ВАХ – Вольтамперная характеристика

ВУП-15 – Вакуумный универсальный пост, модель 2015 года

ВУП-5М – Вакуумный универсальный пост, пятая модель, магнетронный

ГЦК – Гранецентрированная кубическая решётка

ГЩ – Гексагональная плотнейшая упаковка

КДБ-80 – Кремний дырочного типа проводимости легированный бором,

удельное сопротивление 80 Ом м

КПД – Коэффициент полезного действия

КФК-3 – Комплекс фотометрический компактный, третья модель

КЭФ-0,35 – Кремний электронного типа проводимости легированный фосфором, удельное сопротивление 0,35 Ом·м

ЛЭФ-3М-1 – Лазерный эллипсометр фотометр, третья модель,

модернизированная

МИИ-4 – Микро-интерференционный измеритель толщины, четвёртая модель

МНЧ – Металлическая наночастица

MP-32-1 – Манометрический датчик магнито-разрядного типа, модель 32-1

НМД-0,25 – Насос магниторазрядный, скорость откачки 0,25 м³/с

H-5C-M1 – Насос высоковакуумный, модель 5 струйная, с масляной откачкой (масло ВМ-1)

ОС – Оптическая спектроскопия

ПВО – Полное внутреннее отражение

ПМИ-2 – Преобразователь манометрический ионизационный, вторая модель

ПМТ-2 (ПМТ-4, ПМТ-6-3) – Преобразователь манометрический термопарный, вторая модель

ППР – Плазмон-поляритонный резонанс

ПЭД – Просвечивающая электронная дифракция

ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ – Растровая электронная микроскопия

ТАГ – Термоактивированная грануляция (грануляция в результате

термоактивированной самодиффузии).

ТЗП – Температурная зависимость проводимости

ТТ – Твёрдое тело

УРМ-3279014 – Установка резистивного и магнетронного напыления, модель 3279014

ЭДС – Электродвижущая сила

2HBP-5ДМ – Двухступенчатый насос вакуумный ротационный, скорость

откачки 5 л/с

GGG – Галлий-гадолиниевый гранат (англ. Gallium-Gadolinium Garnet)

PVD – Физическое осаждение из паровой фазы (англ. Physical Vapor Deposition)

ВВЕДЕНИЕ

В работе представлены экспериментальные результаты по синтезу сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий на неметаллических подложках, а также результаты исследования их структурных, электрофизических, оптических и плазмонных свойств. Предложены модели электрической проводимости наноостровковых покрытий на диэлектрических подложках и выпрямляющего контакта «наноостровковая металлическая плёнка – полупроводник». Предложен диффузионный механизм формирования наноостровковых и наноструктурированных покрытий в процессе синтеза и постсинтетической термоактивированной грануляции сплошных сверхтонких плёнок.

Актуальность работы.

Поиск и синтез современных наноматериалов, а также глубокое исследование их физических свойств является приоритетной научно-технической задачей. Уникальность свойств наноразмерных и наноструктурированных объектов во многом определяется атомными и электронными процессами, которые протекают как в объёме, так и на поверхности и существенно зависят от влияния размерных эффектов, в том числе и эффектов размерного квантования. Понять и научиться управлять этими процессами не всегда удаётся в рамках традиционных представлений физики и технологий, разработанных для макроскопических объектов. Кроме того, вследствие малых размеров наноструктуры являются квазиравновесными системами. В связи с этим необходимо активно развивать экспериментальные и теоретические подходы для исследования физических и физико-химических явлений в нанообъектах и низкоразмерных системах, а также разрабатывать новые способы их получения.

В частности, сверхтонкие и наноостровковые металлические покрытия являются представителями перспективных, в прикладном аспекте, наноматериалов. Такие покрытия могут быть использованы в нано- и оптоэлектронике, нанофотонике и наноплазмонке, магнитооптике и магнитоплазмонике, при создании эффективных гетерогенных нанокатализаторов с уникальными селективными свойствами, при разработке высокоэффективных защитных покрытий и т.д.

Однако для исследования и широкого практического использования таких покрытий необходимо решить два важных научно-технических вопроса. Во-первых, разработать эффективные методы и методики получения сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий с заранее заданными свойствами. При этом для широкого практического использования эти методы должны соответствовать требованиям относительной простоты реализации, невысокой себестоимости, малой энерго- и ресурсоёмкости и т.д. Во-вторых, провести систематические экспериментальные исследования структурных свойств и свойств электронной подсистемы (электрофизические, оптические, плазмонные и другие свойства) полученных образцов с целью оценки возможных границ их использования.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа соответствует основным направлениям научной деятельности кафедры экспериментальной физики и Научно-исследовательского центра функциональных материалов и нанотехнологий Физико-технического института ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского» (КФУ им. В.И. Вернадского), а также кафедры физики полупроводников Запорожского национального университета (ЗНУ) (Украина) и выполнена в рамках следующих тем:

1. Госбюджетная тема 2/07 (ЗНУ) «Исследование адсорбции, десорбции, поверхностной миграции и диффузии частиц адсорбатов на упорядоченных и дефектных поверхностях кремния и германия» № госрегистрации 0106U012640;

2. Госбюджетная тема 14/11 (ЗНУ) «Исследование современных углеродных материалов для микро- и наноэлектроники, нетрадиционных источников энергии и твердотельных сенсоров» № госрегистрации 0111U000105.

 Госзадание МОН РФ №2015/ 701-2 (КФУ им. В.И. Вернадского) «Разработка наноразмерных магнитооптических сред» № госрегистрации 115052150070.

4. Грант Государственного Совета Республики Крым молодым учёным Республики Крым (пост. № п170-1/16 от 02.02.2016) (КФУ им. В.И. Вернадского) «Разработка технологии получения и исследование свойств сверхтонких и наноструктурированных металлических и металл-композитных покрытий».

Цель диссертационной работы состояла в разработке и совершенствовании технологии получения сверхтонких и островковых плёнок, исследовании механизмов и результатов влияния размерных эффектов на состояние электронной подсистемы сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок посредством установления связи их структурных параметров с электрофизическими, оптическими и плазмонными свойствами.

Для достижения поставленной цели, решались следующие задачи:

1. Разработать методы и методики синтеза сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий и создать экспериментальное оборудование для их практической реализации.

2. Исследовать особенности морфологии поверхности сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий, полученных различными методами и при различных условиях.

 Провести анализ условий и механизмов образования наноструктур в процессе формирования наноостровковых и наноструктурированных металлических покрытий.

4. Исследовать особенности влияния морфологии, как размерного фактора, на электрофизические свойства сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок на диэлектрических подложках и контакта «наноостровковая металлическая плёнка – полупроводник».

5. Исследовать влияние структурных параметров сверхтонких наноостровковых металлических покрытий на их оптические и плазмонные свойства.

Объект исследования – сверхтонкие и наноостровковые металлические плёнки на неметаллических подложках.

Предмет исследования – структурные, электрофизические, оптические и плазмонные свойства сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок на неметаллических подложках.

Методы исследования – комплекс экспериментальных методов, который включает: оригинальные методы и методики синтеза лабораторных образцов сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий на неметаллических подложках; исследование их физических свойств методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, Оже-электронной спектроскопии, спектрофотометрии и др.; построение соответствующих теоретических моделей.

Научная новизна полученных результатов.

1. Разработан метод «тонкой заслонки» для получения сверхтонких и наноостровковых градиентных покрытий при вакуумном осаждении. С применением данного метода **впервые** были проведены систематические сравнительные исследования влияния размерных эффектов на электрофизические, оптические и плазмонные свойства сверхтонких и наноостровковых плёнок девяти различных металлов.

2. При синтезе наноостровковых покрытий $Pd_{(NP)}/Si$ методом термоактивированной грануляции сверхтонких плёнок впервые была выявлена минимальная эффективная толщина плёнки Pd, ниже которой не происходит образование островковой структуры. Предложена формирования модель наноостровковых структур, в основе которой лежит активация поверхностной самодиффузии и образование поверхностного «квазижидкого» слоя, показано влияние диффузионных процессов, как на поверхности плёнки, так и на интерфейсе «плёнкаподложка».

3. Исследования динамики электрической проводимости в процессе синтеза наноструктурированных покрытий выявили эффект спада проводимости после прекращения процесса осаждения. На примере сравнительных исследований впервые показано, что этот эффект существенно зависит от температуры плавления осаждаемого металла и связан, в основном, с процессами наноструктуризации в результате минимизации поверхностной энергии покрытия.

4. Показано, что при первичном нагреве образцов сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий температурная зависимость проводимости имеет *N*-образный вид (две области с активационным характером роста проводимости, разделённые областью спада проводимости, обусловленного термоактивированной грануляцией покрытия), а при повторных нагревах температурная зависимость проводимость имеет только активационный характер.

 При циклическом нагревании-охлаждении островковых плёнок во внешнем электрическом поле обнаружено явление температурного гистерезиса проводимости.

6. Впервые предложены функция распределения межостровковых расстояний по размерам и активационная модель прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, поясняющая зависимость энергии активации от ширины потенциального барьера в островковых металлических плёнках.

7. Впервые показаны особенности влияния размерных эффектов на «красный» сдвиг резонансных частот локализованных плазмон-поляритонов в нанокомпозите Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O₁₂/Au_(NP)/GGG и обнаружено наличие трёх резонансных частот в видимом и ближнем ИК-диапазонах.

 На примере плёнок Аи впервые продемонстрировано влияние размерных эффектов на изменение резонансных свойств поверхностных плазмон-поляритонов при переходе структуры покрытия от сплошного к наноостровковому.

Научная и практическая значимость работы.

B работе предложен оригинальный способ синтеза сверхтонких И наноостровковых металлических покрытий с градиентом эффективной толщины, который позволяет проводить последовательные систематические исследования влияния размерных эффектов на структурные, электрофизические, оптические и плазмонные свойства этих покрытий. Основываясь на полученных данных можно наноразмерные структуры с проектировать и получать заранее заданными характеристиками.

Научные результаты диссертационной работы, можно рекомендовать для использования в научных лабораториях и на предприятиях, которые занимаются созданием и исследованием свойств сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий на неметаллических подложках, в частности, в подразделениях Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, в Севостопольском государственном университете, на АО «Фиолент» и АО «Пневматика», а также других учреждениях и заведениях МОН Российской Федерации. Описанные в работе методические подходы и экспериментальные методы и методики используются при изучении спецкурсов: физика твердого тела, физика наноматериалов, магниооптика и фотоника и др.

В частности, результаты диссертационного исследования были внедрены на ОАО «Элемент-преобразователь» (г. Запорожье, Украина), акт внедрения № 134/34 от 28 мая 2012г. Результаты внедрены в производство при изготовлении полупроводниковых приборов, в которых, согласно технологическому процессу, предусмотрено проведение металлизации поверхности сверхтонкими металлическими плёнками, в частности методики формирования омических контактов плёнка-подложка методом вакуумного отжига.

Положения, выносимые на защиту:

1. При формировании наноостровковых структур Pd_(NP)/Si методом термоактивированной грануляции существует минимальная эффективная толщина плёнки Pd, ниже которой образование островковой структуры не происходит.

2. Динамика изменения электрической проводимости сверхтонких плёнок в процессе синтеза состоит из двух этапов: рост проводимости непосредственно при напылении и спад проводимости после окончания напыления.

3. Температурная зависимость проводимости металлических наноструктурированных покрытий при первичном нагреве имеет *N*-образный вид и содержит три области с разным характером изменения проводимости: две области с

активационным характером роста проводимости, разделённые областью спада проводимости.

 При циклическом нагревании-охлаждении островковых металлических плёнок во внешнем электрическом поле имеет место температурный гистерезис проводимости.

5. В островковой структуре золота, входящего в состав нанокомпозита Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O₁₂/Au_(NP)/GGG, под действием магнитодиэлектрического окружения происходит «красный» сдвиг размерных зависимостей резонансных частот дипольных и квадрупольных мод локализованных плазмон-поляритонов и возникает дополнительная резонансная мода.

6. Резонансные свойства поверхностных плазмон-поляритонов в сверхтонких и наноостровковых плёнках Au существенно изменяются при переходе структуры плёнки от сплошной к наноостровковой, что выражается в размытии резонансного пика и сопровождается ростом оптического поглощения.

Достоверность научных положений и выводов, представленных в диссертационной работе, подтверждается воспроизводимостью полученных результатов, использованием современного оборудования и методик для исследований, согласованием с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты исследований, которые изложены в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных конференциях: Международная конференция студентов и молодых учёных по теоретической и экспериментальной физике «Эврика 2009» (Львов, Украина, 2009), XIX Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2009» (Москва (Звенигород), РФ, 2009), IV Украинская научная конференция по физике полупроводников УНКФП- 4 (Запорожье, Украина, 2009), II Международный семинар «Взаимодействие атомных частиц и кластеров с поверхностью твёрдого тела» (Запорожье, Украина, 2010), Университетская конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодая наука-2010» (Запорожье, Украина, 2010), Международная конференция студентов и молодых учёных по теоретической и экспериментальной физике «Эврика 2010» (Львов, Украина, 2010), 1-th International Conference «Nanomaterials : applications & properties NAP-2011» (Alushta, Crimea, 2011), XX Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2011» (Москва (Звенигород), РФ, 2011), Университетская конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодая наука-2011» (Запорожье, Украина, 2011), III Международный семинар «Взаимодействие атомных

частиц и кластеров с поверхностью твердого тела» (Запорожье, Украина, 2012), Международная конференция студентов и молодых учёных по теоретической и экспериментальной физике «Эврика 2013» (Львов, Украина, 2013). Университетская конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодая наука-2013» (Запорожье, Украина, 2013), XIV Международная конференция по физике и технологии тонких плёнок и наносистем (Ивано-Франковск, Украина, 2013), XXI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2013» (Ярославль, РФ, 2013), VI Международная конференция «Современные проблемы физической химии» (Донецк, Украина, 2013), XXII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2015» (Москва, РФ, 2015), І научная конференция «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь, РФ, 2015), I Выставка научно-технических, проектно-конструкторких и инновационных разработок КФУ им. В.И. Вернадского (Симферополь, PΦ, 2016), III Международная школа-конференция по Оптоэлектронике, Фотонике и Наноструктурам "Saint Petersburg OPEN 2016" (Санкт-Петербург, PΦ, 2016), XVI Международная конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» (Алушта, РФ, 2016), II научная конференция «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь, PΦ научно-технических, 2016), Π Выставка проектно-конструкторких И инновационных разработок КФУ им. В.И. Вернадского (Симферополь, РФ, 2016).

Личный вклад автора заключается в: разработке методов и оборудования для получения сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий, проведении измерений электропроводящих свойств сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий на диэлектрических подложках и систем «наноструктурированная плёнка – полупроводниковая подложка», проведении исследований оптических и плазмонных свойств сверхтонких и наноостровковых металлических и плазмонных свойств сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий, построении соответствующих теоретических моделей. Диссертант принимал участие в проведении лабораторных исследований химического состава образцов средствами Ожеэлектронного анализа на базе лаборатории металловедения ГП «УкрНИИспецсталь» (г. Запорожье, Украина) и исследований поверхностной морфологии образцов средствами РЭМ и АСМ. Автор принимал активное участие в анализе и интерпретации результатов исследований, написании статей.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 34 научных труда, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах и 8 в трудах научных конференций, 3

патента на изобретения и полезные модели и 14 тезисов докладов на конференциях. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из вступления, литературного обзора по теме исследования (Глава 1), четырёх оригинальных глав, которые посвящены основным результатам работы, выводов и списка использованных источников из 142 наименований. Диссертация изложена на 177 страницах текста, содержит 73 рисунка и 9 таблиц.

Глава 1

СВЕРХТОНКИЕ И НАНООСТРОВКОВЫЕ ПЛЁНКИ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА

1.1 Методы получения металлических тонкопленочных покрытий.

Современные методы получения тонких пленок в общем можно разделить на механические, химические и конденсационные. Выбор метода получения плёнок обусловлен структурными, механическими и физическими параметрами, которые должен иметь тонкопленочный образец.

Одним из наиболее известных и распространённых методов, который обеспечивает повышенную чистоту, высокую степень адгезии к подложке, структурную однородность и равномерность нанесения, является метод конденсации плёнок из паровой фазы в вакууме (вакуумное напыление) [16 – 18].

Процесс напыления плёнок в вакууме делится на три этапа [16]:

1. Генерация потока частиц (атомов, молекул, кластеров) вещества, из которого необходимо изготовить плёнку.

2.Пролёт частиц в разреженном пространстве (или гаге-носителе) от источника генерации потока частиц к подложке.

3. Осаждение (конденсация) частиц на подложке.

Осаждение на подложку может осуществляться из пара или плазмы. При осаждении из паровой фазы материал испаряется в вакууме, азотной или аргоновой среде, возможно так же добавление химически активных газов. Испарение материала может осуществляться из тигля, или металл подаётся в зону нагрева в виде проволоки или пластины. Подвод тепла осуществляется контактным нагреванием, пропусканием электрического тока, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом, лазерным лучом или электронным пучком. Для осаждения покрытий из многокомпонентных материалов может быть использован метод распыления ионами аргона (магнетронный, ионно-реактивный методы). На рис. 1.1 показана схема магнетронной распылительной системы [17].



Рис. 1.1 – Схема магнетронной системы распыления:

1 – мишень; 2 – магнитная система; 3 – зона распыления; 4 – магнитные силовые линии; 5 – поток распыляемого вещества; 6 – подложка; 7 – подложкодержатель.

Для проведения процесса термического испарения материала в вакууме необходимо иметь испаритель, который содержит в себе исходное вещество и поддерживает температуру достаточную для получения необходимого давления пара. Для избегания загрязнения плёнок материал испарителя должен иметь незначительную упругость пара при рабочей температуре. Материалами, которые соответствуют этим требованиям, являются тугоплавкие металлы и окиси. В выборе материала испарителя следует учитывать возможность его взаимодействия с металлом который испаряется. Образование эвтектического сплава часто приводит к снижению температуры плавления и, как следствие, к разрушению испарителя. Также в результате химических реакций образуются легко испаряемые соединения, которые загрязняют плёнку [17].

На рис. 1.2 представлены самые простые типы испарителей разных типов из проволоки (а - в) и фольги (г - е).



Рис. 1.2 – Типы испарителей [17]: а – петля, б – спираль, г – конусообразный спиральный тигель, г – фольга, д – фольга с покрытием Al₂O₃, е – лодочка.

В качестве тугоплавких металлов для материала испарителей наиболее часто используют вольфрам (W), молибден (Mo) и тантал (Ta) [16]. В качестве материала для тиглей чаще всего используют спеченные окислы (ThO₂, BeO, ZrO₂ стабилизированный HfO или CaO, Al₂O₃, MgO, стекловидный SiO₂, TiO₂) [17].

Для получения плёнок вещество помещают в испаритель, создают в системе вакуум, а потом постепенно начинают нагревать. Количество материала, как правило, рассчитывают таким образом, чтобы при полном испарении получить плёнку определенной толщины [16, 18]. Подобная методика может использоваться для контроля толщины осаждаемых покрытий в качестве самостоятельного метода, либо в сочетании с иными методами контроля.

Так для получения высококачественных плёнок с заранее заданными и повторяемыми параметрами применяются методы контроля толщины конденсата, как непосредственно при осаждении, так и после полной конденсации. Выбор того или другого способа контроля определяется конкретными условиями и физическими свойствами плёнок. Среди всего разнообразия методов можно выделить оптические, дифракционные, микровзвешивание, радиометрический, метод кварцевого резонатора, резистивный (зондовый метод) и тому подобное [19-24].

1.2 Механизмы формирования тонкоплёночных покрытий.

Во всех теориях образования тонкоплёночных покрытий первым этапом считается столкновение атомов (молекул) пара с подложкой. После столкновения атомы (молекулы) могут адсорбироваться на подложке, могут через конечный промежуток времени τ после адсорбции опять десорбироваться и могут просто отразиться от подложки. В общем случае атомы пара падают на поверхность подложки с энергиями, значительно большими чем k_BT , где k_B – постоянная Больцмана, T – температура подложки. Поэтому возникает вопрос, сможет ли такой атом прийти в состояние равновесия с подложкой и адсорбироваться, или отразится от подложки. Для этого вводят коэффициент аккомодации [18]:

$$\alpha_T = \frac{(E_v - E_r)}{(E_v - E)} = \frac{(T_v - T_r)}{(T_v - T)},$$
(1.1)

где E_v – энергия атома, который падает на подложку; E_r – энергия десорбированного атома до установления равновесия; E – энергия десорбированного атома после установления равновесия; T_v , T_r , T – соответствующие температуры.

В случае отбивания атома коэффициент аккомодации меньше единицы. Теоретические исследования показывают, что в случае, когда «горячий» атом столкнётся с одномерной решёткой, коэффициент α_T будет меньше единицы только в случае, когда кинетическая энергия падающего атома больше чем в 25 раз превышает энергию, необходимую для десорбции после установления равновесия с подложкой. В случае трёхмерной решётки оценки показывают, что термическая аккомодация происходит практически полностью, если энергия атома, который падает на подложку E_V меньше, чем энергия необходимая для десорбции атома после установления равновесия с подложкой. Так, например, для энергии десорбции около 0,5 эВ неполная аккомодация выполняется только для атомов, тепловая энергия которых соответствует температуре порядка 6000 К [18].

С точки зрения классической теории адсорбции Ленгмюра изменение количества адатамов на поверхности (кинетика адсорбции) определяется из соотношения [25]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N^* - N) - \beta N, \qquad (1.2)$$

где N – поверхностная концентрация адатамов, N^* – поверхностная концентрация адсорбционных центров, P – давление пара, t – время,

$$\alpha = \frac{\chi s}{\sqrt{2\pi m k_B T}},\tag{1.3}$$

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{q}{k_B T}},\tag{1.4}$$

где *m* – масса адатома, *s* – его эффективная площадь (*s* = $1/N^*$), χ – вероятность адсорбции адатома на адсорбционном центре, β – вероятность десорбции адатома за единицу времени (величина $\tau = 1/\beta$ есть среднее время пребывания адатома в адсорбированном состоянии), *q* – энергия связи адатома с адсорбционным центром, β_0 –

предэкспоненциальный множитель суть которого – вероятность десорбции при q = 0, то есть для конечных интервалов времени можно положить $\beta_0 = 1$.

Первый член в правой части уравнения (1.2) выражает количество частиц, которое поступает на поверхность в единицу времени, в то время как второй член выражает количество частиц, которые покидают поверхность. Очевидно, что соотношение этих членов определяет или конденсацию плёнки, или её испарение. Если учесть, что при конденсации металлических плёнок каждый адатом одновременно выступает в роли нового адсорбционного центра, а процессом десорбции можно пренебречь (при достаточно высоких скоростях осаждения) то выражение (1.2) можно записать в виде:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P N^* \tag{1.5}$$

Таким образом, скорость конденсации может быть описана линейной функцией от давления пара осаждаемого материала при условии постоянства других параметров.

В современной теории различают три основных механизма формирования покрытий [26 – 28]. Первый механизм Франка – Ван дер Мерве, или механизм послойного роста реализуется в случае, когда параметры решеток подложки и конденсата совпадают, или отличаются предельно мало. Отмеченное условие является необходимым, однако не достаточным. Для реализации механизма послойного роста суммарная поверхностная энергия адсорбата и границы образованного гетероперехода «подложка–адсорбат» должна не превышать поверхностную энергию чистой подложки. В этом случае конденсат равномерно «смачивает» поверхность подложки. Если последнее условие не выполняется, реализуется островковый механизм роста Вольмера – Вебера. При этом, при реализации островкового механизма роста согласование параметров решёток плёнки и подложки не играет существенной роли.

Кроме двух предельных случаев существует комбинированный механизм роста Странского – Крастанова. Он реализуется при условии «смачивания» поверхности подложки, но при большой разнице между постоянными решётки конденсата и подложки. Так на начальном этапе осаждения на поверхности подложки образуется однородный слой конденсата, в котором возникают напряжения, которые релаксируют по двум основным механизмам. Первый связан с образованием дислокаций несоответствия, что приводит к локальному уменьшению химического потенциала и как следствие образованию островков в местах выхода дислокаций на поверхность. Второй механизм связан с образованием развитой шероховатости поверхности. При образовании такого островкового рельефа искривления поверхности частично компенсируют напряжения несоответствия в плёнке.

Кроме трёх «классических» механизмов на практике реализуется ещё один механизм. При осаждении материала на подложку с так называемой «реальной» поверхностью адатамы связываются с ней относительно слабыми связями и за счёт собственной кинетической энергии могут свободно диффундировать по поверхности. При достаточно высоких скоростях осаждения на поверхности подложки образуется слой таких свободно диффундирующих адатамов. Структура такого слоя, как правило, аморфная [29] поэтому его можно рассматривать как квазижидкий. Релаксация энергии «горячего квазижидкого» слоя конденсата приводит к образованию локальных скоплений (островков). После прекращения осаждения дальнейший рост островков осуществляется за счёт присоединения дополнительных диффундирующих адатамов и в конечном итоге приводит к частичному или полному исчезновению аморфного слоя. Очевидно, что скорость и особенности протекания такого процесса зависят от условий осаждения, температуры и типа подложки, типа адсорбата и т.д. Таким образом, на начальном этапе описанный механизм роста покрытий напоминает механизм Странского – Крастанова, за исключением того, что начальный слой является аморфным, а рост островков возможен не только за счет атомов из паровой фазы, но и за счет атомов, которые диффундируют по поверхности подложки (в этом случае механизм похож на островковый механизм Вольмера – Вебера).

Таким образом, формирование плёнки по любому из механизмов начинается с образования двух- или трёхмерных скоплений адатамов (зародышей). Существуют две основные модели зародышеобразования в тонких плёнках: капиллярная и атомная [18].

С точки зрения капиллярной модели изменение свободной энергии при образовании зародыша по сравнению с энергией его диссоциации в паровую фазу может быть описано выражением:

$$\Delta Q = a_1 r^3 \Delta Q_v + a_2 r^2 \sigma_{v-c} + a_3 r^2 \sigma_{s-c} - a_3 r^2 \sigma_{s-v}, \qquad (1.6)$$

где ΔQ_v – изменение свободной энергии при конденсации данного материала в массивном кристалле; σ_{v-c} , σ_{S-v} – свободные энергии поверхностей раздела пар–конденсат, конденсат–подложка и пар–подложка соответственно; a_1r^3 – объём

зародыша, a_2r^2 и a_3r^2 – площади поверхностей раздела пар-конденсат и конденсатподложка.

Уравнение (1.6) как функция от r имеет максимум который отвечает значению аргумента r^* , и значению функции ΔQ^* (рис. 1.3). Параметр r^* называют критическим радиусом зародыша. Очевидно, что «докритические» зародыши являются неустойчивыми по отношению к диссоциации. Поэтому для роста плёнки необходимым условием является образование так называемых «сверхкритических» зародышей.

Значение критического радиуса можно найти путем определения точки экстремума в уравнении (1.6) :





Рис. 1.3 – Зависимость свободной энергии зародыша от характеристического размера (радиуса).

Основной особенностью атомной модели является введение потенциальной (внутренней) энергии E_i – энергии диссоциации зародыша из *i* атомов на отдельные адсорбируемые атомы (аналог ΔQ в капиллярной модели). Она определяется как сумма энергий связей с ближайшими соседями E_b . В модели вводится предположение, что E_b является постоянной для данного материала конденсата и не зависит от количества связей. Рассмотрим пошаговую модель (рис. 1.4).

Для одноатомного зародыша (рис. 1.4-а) энергия связи $E_1 = 0$. Два атома (рис. 1.4-б) образуют между собой одну связь $E_2 = E_b$. Три плотно упакованных атома (рис. 1.4-в) образуют уже три связки $E_3 = 3E_b$. Добавление четвертого атома может образовывать две устойчивые конфигурации. Первая реализуется когда четвертый атом находится на подложке (рис. 1.4-г). В этом случае образуются пять связей $E_4 = 5E_b$. Если же четвертый атом занимает положение в вершине тетраэдра (рис. 1.4-д), то энергия такого зародыша должна измениться на величину энергии десорбции атома с подложки E_a . Однако при этом образуется шесть связей, поэтому $E_{4(tet)} = 6E_b - E_a$. Несложно заметить, что приоритет формирования 2D или 3D зародышей определяется соотношением энергий E_b и E_a . В частности если разность $E_b - E_a > 0$ будет реализован островковый механизм Вольмера – Вебера, а при $E_b - E_a < 0$, то реализуются механизмы Странского – Крастанова или Франка – Ван дер Мерве.



Рис. 1.4 – Пошаговая модель образования зародышей.

В общем случае можно записать:

$$E_i = X_i E_b - h E_a \tag{1.8}$$

где X_i – количество связей в зародыше, h – количество атомов в зародыше которые не контактируют непосредственно с подложкой.

Образованные образом сверхкритические таким зародыши начинают увеличиваться за счёт адатамов, которые поступают или из паровой фазы, или за счёт диффузии по поверхности. Таким образом, в зависимости от механизма роста образуются двух- или трехмерные островки. Вокруг каждого такого островка на поверхности подложки образуется зона захвата адатамов, радиус которой определяется длиной диффузионного пробега адатома. Внутри зоны захвата соответственно образуется градиент концентрации адатомов, который приводит к «обеднению» поверхности. В таких условиях невозможно образование новых сверхкритических зародышей, поэтому новые зародыши могут образовываться лишь на поверхности, которая не занята зонами захвата. Таким образом, в зависимости от условий роста покрытия существует предельная поверхностная концентрация зародышей и островков. Дальнейший рост островков в процессе конденсации материала на подложке приводит к их сращиванию с образованием сплошного покрытия [18].

1.3 Особенности электрической проводимости сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

Состояние электронной подсистемы твёрдого тела удобно рассматривать на примере её взаимодействия с внешними полями [30, 31]. В данной работе в качестве внешних используются электрические поля (стационарные и переменные). Прямым результатом взаимодействия стационарного электрического поля с электронной подсистемой твёрдого тела есть явление дрейфового переноса заряда, называемое электрической проводимостью.

Согласно теории проводимости твёрдых тел, величина удельной проводимости σ определяется двумя параметрами: величиной подвижности зарядов и их концентрацией [32]. Величина подвижности в большей степени определяется механизмами рассеивания на дефектах решётки, в то время как величина концентрации носителей заряда для макроскопических образцов металлов является величиной практически постоянной и определяется эффективной плотностью состояний электронов вблизи уровня Ферми. Поэтому, для макрометаллов при росте температуры проводимость падает вследствие увеличения вероятности рассеивания электронов на равновесных дефектах и фононах решётки [33].

Однако, при переходе металлических проводников от макро- к микро- и наноразмерам следует ожидать существенных изменений как в абсолютной величине проводимости, так и в её типе. Например, при уменьшении толщины металлической плёнки в диапазоне толщин от 1000 до 0 Å следует ожидать непропорциональное уменьшение её проводимости, вследствие уменьшения средней длины свободного пробега электрона, а также за счёт изменения концентрации свободных электронов вызванного смещением уровня Ферми в приповерхностных областях и увеличения удельной поверхности [33 – 35].

Величина электрической проводимости существенно зависит от режима нанесения плёнки, последующей термообработки, а при определенных условиях и от времени. Характер этих зависимостей приводит к выводу о наличии в пленках структурных неоднородностей, а именно зернистости в структуре покрытия [36].

Объяснение особенностей проводимости за счёт структурных изменений в тонких плёнках наилучшим образом может быть согласовано с экспериментальными результатами. На начальной островковой стадии осаждения металла проводимость не связана с собственной проводимостью металла, а обусловлена электронным обменом между островками. В этом случае проводимость носит активационный характер и при увеличении температуры величина σ так же увеличивается.

По мере роста островков и появления мостиковых перемычек между ними проводимость начинает резко возрастать, постепенно приближаясь к проводимости сплошной плёнки. Проводимость тонких плёнок на данном этапе может быть описана в рамках теории перколяции.

Необратимые изменения в проводимости металлических плёнок при их нагревании связаны, как правило, с изменением их структуры. В результате процесса термодиффузионной грануляции происходит нарушение сплошности плёнки и разрушение перколяционных каналов. Таким образом, структура плёнки снова становится дискретной (островковой) и характеризуется активационным типом проводимости.

Тонкие металлические плёнки по своим электрическим свойствам близки к полупроводникам, причём их полупроводниковый характер проявляется тем больше, чем более выраженной является островковая структура покрытия [37].

Существует множество работ, посвящённых исследованию проводимости сверхтонких и наноостровковых плёнок. Однако разные авторы, опираясь на общеизвестное понятие активационного процесса, используют совершенно разные модели его математического описания. Так, например, в работе [38] утверждается, что перенос заряда является прыжковым и осуществляется по области локализованных состояний, расположенных глубоко в запрещённой зоне. При этом прыжковая модель переноса заряда характеризуется разными энергиями активации в разных температурных интервалах.

При температурах, близких к комнатной, значение энергии активации существенно меньше ширины запрещённой зоны. Это свидетельствует о прыжковом характере переноса носителей с переменной длиной прыжка по состояниям вблизи энергии *E*_t. Такой процесс в предположении, что проводимость осуществляется электронами, описывается выражением:

$$\sigma \sim \exp\left[-\left(E_t - E_F + \omega\right)/kT\right],\tag{1.9}$$

где *E_F* – уровень Ферми, ω – энергия активации прыжка.

В работе [39] авторы опираются на закон Мотта:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(T_0 / T\right)^{1/4}\right], \qquad (1.10)$$

где $T_0 = \gamma_p \alpha^3 / N_F$, α – радиус локализации, N_F – плотность состояний на уровне Ферми, γ_p – числовой коэффициент.

В работе [40] говорится, ЧТО зависимость удельной поверхностной проводимости островковых металлических плёнок температуры OT имеет диэлектрический характер проводимости. Резкий рост проводимости с увеличением температуры свидетельствует об активационном характере проводимости, который для островковых и гранулированных плёнок связывается с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка. Величина такой проводимости пропорциональна вероятности туннелирования носителей произведению между островками И вероятности активационного перескока:

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{L}{\lambda} - \frac{E}{kT}\right),\tag{1.11}$$

где L – длина прыжка, $\lambda = \hbar / (mW)^{0.5}$ – длина спада волновой функции электрона в диэлектрике, который разделяет металлические островки, m – масса электрона, W – высота туннельного барьера, E – энергия активации.

Как видно, в данном случае рассматривается произведение вероятностей двух событий: туннелирования электронов между островками и активационного перескока. Однако для одного электрона может осуществляться только один процесс. Поэтому необходимо рассматривать сумму вероятностей двух совместных событий, что исключает вероятность одновременности этих событий.

Таким образом, на основе анализа существующих публикаций, посвящённых различным экспериментальным исследованиям проводимости островковых плёнок, можно сделать заключение об отсутствии единой модели проводимости и теории её описания. Поэтому исследования в данной области актуальны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

1.4 Оптические и плазмонные свойства сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

Взаимодействие электронной подсистемы твёрдого тела с переменным электрическим полем (в частном случае с оптическим излучением) приводит к возбуждению флуктуаций электронной плотности и, как следствие, к возникновению квазиупругих колебаний электронной плазмы. Кванты энергии таких плазменных колебаний носят название плазмоны [41].

Используя классическое гармоническое приближение для описания упругих свойств электронной плазмы можно рассматривать плазмон как гармонический осциллятор. С этой точки зрения, плазмон, как и любой, осциллятор, должен обладать собственной резонансной плазмонной частотой [42].

Плазмоны играют большую роль в оптических свойствах металлов. Свет с частотой ниже резонансной плазмонной частоты отражается, потому что электроны в металле экранируют электрическое поле световой волны. Свет с частотой выше резонансной плазмонной частоты проходит, потому что электроны не могут достаточно быстро «ответить», чтобы экранировать его. Само же явление резонанса заслуживает отдельного рассмотрения и является одним из объектов данного исследования.

По аналогии с обычными (или объемными) плазмонами в теории вводится понятие поверхностных плазмонов. Областью их локализации является поверхность металлов, где локализованы поверхностные заряды [43]. Строго говоря, поверхность

металла, как правило, граничит с неким диэлектриком и колебания поля вблизи поверхности металла, вызванное периодическим локальным изменением электронной плотности, должно вызывать поляризационные волны в этом диэлектрике. Диэлектрик же, в свою очередь, будет влиять на резонансные свойства электронной плазмы. Исходя из этого, более корректно будет говорить не о плазмонных, а о плазмон-поляритонных волнах и их свойствах.

1.4.1 Плазмонный резонанс в наноплёнках

В стандартной методике (рисунок 1.5) для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонных волн используется призма полного внутреннего отражения (ПВО), одна из граней которой (как правило гипотенузная) покрывается плёнкой металла (серебра, золота и т.д.) [41, 43 – 45].



Рис.1.5 – Схема возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов с использованием призмы полного внутреннего отражения.

Если плёнка металла имеет значительную толщину, то энергия падающего света будет поглощаться в объеме плёнки и переизлучаться в обратном направлении, т.е. плёнка будет служить зеркалом. В случае, если толщина плёнки достаточно мала (до 50 нм), часть электромагнитной волны достигнет её внешней поверхности. Если энергия электрического фотонов будет достаточно поля велика, то они будут взаимодействовать со свободными электронами на поверхности золота. Часть фотонов при этом поглотится, передавая свою энергию поверхностным плазмонам, что приведет к уменьшению интенсивности отраженного света.

Возбуждение поверхностных плазмонов связано с понятием полного внутреннего отражения, когда падающий луч *p*-поляризованного света попадает на проводящий слой, разделяющий поверхности призмы с высоким показателем преломления и внешней среды (газа или жидкости) с низким показателем преломления. При определенном угле падения имеет место возбуждение резонансных поверхностных плазмон-поляритонов, что приводит к пиковому уменьшению интенсивности отраженного света.

Следует отметить, что даже самые незначительные изменение в параметрах: например, изменение показателя преломления сред, изменение толщины или структуры металлической плёнки, приводит к изменению резонансных условий [42], предоставляя возможность для использования метода при изучении свойств тонких пленок и молекулярных взаимодействий на их поверхности в реальном времени.

При оптическом возбуждении поверхностных плазмон-поляритонов с помощью призмы ПВО используют, как правило, две классические конфигурации Кретчмана и Отто (рис. 1.6) [41].



Рис. 1.6 – Возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов в конфигурациях Кречманна (а) и Отто (б)

Принципиальная разница этих двух конфигураций состоит в наличии (или отсутствии) тонкого воздушного зазора на интерфейсе призмы и металлической плёнки. Проще говоря, в конфигурации Кретчмана плёнка металла наносится непосредственно на призму, а в конфигурации Отто плёнка наносится на сторонний носитель и плотно прижимается к поверхности призмы. Реализация такого механизма

возбуждения поверхностных плазмон-поляритонных волн есть следствие нелинейного эффекта нарушенного полного внутреннего отражения или эффекта Гуса-Хенкена [46].

Теория Максвелла показывает, что электромагнитные поверхностные волны могут распространяться вдоль металлической поверхности или на металлических плёнках с широким спектром собственных частот от $\omega = 0$ до $\omega = \omega_p \sqrt{2}$, где ω_p собственная частота колебаний электронной плазмы, зависящая от волнового вектора k. Дисперсионная зависимость $\omega(k)$ для плазмонов лежит правее дисперсионной зависимоти электромагнитных волн в вакууме (рис. 1.7). Это означает, что поверхностные плазмоны имеют более длинный волновой вектор, чем световые волны той же энергии $\hbar\omega$, распространяющиеся вдоль поверхности. Поэтому они называются «неизлучающими» поверхностными плазмонными волнами, которые описывают флуктуации поверхностной плотности электронов [41]. Иx электромагнитные поля затухают экспоненциально в направлении, перпендикулярном к поверхности, и имеют максимум на самой поверхности, что является характеристикой поверхностных волн.



Рис. 1.7 – Дисперсионные зависимости для падающей световой волны и поверхностной плазмонной волны.

Применение фотонов для возбуждения поверхностных плазмонных волн сталкивается с той трудностью, что соотношение для дисперсии находится в правой части светового спектра ($k_{sy} > \omega/c$). При заданной энергии фотона $\hbar\omega$ волновой

вектор $\hbar\omega/c$ должен быть увеличен на Δk_x для того, чтобы «преобразовать» фотоны в поверхностные плазмонные волны.

Частота объемных колебаний плазмы – плазменная частота ω_p определяется формулой (в системе СИ) [42],

$$\omega_p = \left(ne^2/m\right)^{1/2},\tag{1.12}$$

где *n* – концентрация электронов,

е и *т* – заряд и масса электрона, соответственно.

При наличии плоской границы раздела между плазмонной средой и непроводящей средой возможно существование поверхностной плазмон-поляритонной моды. Ее частота меньше плазменной частоты:

$$\omega_s = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_2}, \qquad (1.13)$$

где ε_2 – диэлектрическая проницаемость непроводящей среды.

Если фазовая скорость плазмона сравнима со скоростью электромагнитной волны c, возможно возникновение связанных колебаний поверхностной плазмонной моды и электромагнитного поля и образование плазмон-поляритонной моды. На диаграмме (рис. 1.7) подобное условие выполняется в точке пересечения дисперсионных зависимостей, при этом выполняется условие фазового синхронизма необходимое для генерации поверхностных резонансных плазмон-поляритонов. Такой резонансный поверхностный плазмон-поляритон представляет собой *TM* поляризованную волну (вектор *E* лежит в плоскости нормальной к поверхности).

Волновой вектор k^* поверхностного плазмон-поляритона, соответствующий условию фазового синхронизма, определяется углом падения света θ_i :

$$k^* = (\omega/c)\sin\theta_i = k\sin\theta_i \tag{1.14}$$

На рисунке 1.8 показаны результаты исследования отражения света от серебряных пленок различной толщины вблизи угла плазмон-поляритонного резонанса (ППР) [47].



Рис. 1.8 – Отражение света от серебряных пленок различной толщины вблизи угла ППР [47].

Минимум коэффициента отражения связан с поглощением энергии электромагнитных волн в результате резонансного возбуждения ППР и отвечает vсилению электромагнитного поля на границе раздела металл-лиэлектрик. ассоциированному с возникновением ППР. Как видно из представленного, параметры ППР (положение пика, его высота и добротность) существенно зависят от значения толщины металлического покрытия.

Влияние типа подложки видно на резонансных кривых ППР (рис. 1.9-а), снятых на воздухе при комнатной температуре, для пленок Au, нанесенных на подложки из стекла К-8 и кварца [44].

Полученные данные свидетельствуют о том, что уменьшение коэффициента преломления подложки от 1,51 для стекла до 1,46 для кварца приводит к смещению положения минимума кривой ППР ($\Delta \theta_{\Pi\Pi P} \approx 2,2$ град) в область больших углов. В качестве тестирующего излучения использован луч He-Ne лазера (632,8 нм, 2 мВт) диаметром 100 мкм.

На рис. 1.9-б приведены угловые зависимости ППР на структурах кварцевая пластина – металлическая плёнка – воздух, где в качестве металлического слоя выступают: плёнка Au (45 нм) и последовательно напылённые плёнки Cr толщиной около 1 нм (адгезионный слой) и Au (45 нм).

Из рисунка видно, что резонансные кривые ППР незначительно отличаются в области минимума (смещение составляет ~ 0.06 град). В то же время кривая,

соответствующая структуре с подслоем хрома, имеет большую полуширину (разница составляет 0.5 град).



Рис. 1.9 – Резонансные кривые ППР [44]: а) для плёнок Au с подслоем Cr, нанесённых на стеклянную и кварцевую подложки без подогрева; б) для плёнок Au с подслоем Cr и без него, нанесённых на кварцевые подложки.

На основании вышеизложенного, сделаем следующие обобщения. Поверхностные плазмон-поляритоны (ПП) представляют собой связанное возбуждение электромагнитного поля и поверхностного заряда на границе раздела проводника и диэлектрика. Для возбуждения резонансных ПП на плоской границе необходимо выполнение условия фазового синхронизма. Условия и параметры ПП резонанса сильно зависят от параметров системы, таких как толщина и структура металлической плёнки, материал подложки, материал и состояние окружающей среды и т.д. Это даёт возможность использования ПП резонанса для исследования свойств окружающей среды, а так же для исследования параметров металлических плёнок и в частности состояния их электронной подсистемы.

1.4.2 Плазмонный резонанс в наночастицах

Оптические свойства наночастиц благородных металлов характеризуются наличием в области видимого света ярко выраженной резонансной полосы, называемой полосой поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР). Её возникновение связано с образованием поверхностных плазмон-поляритонов – коллективных колебаний электронов проводимости металла вблизи границы раздела металл-

диэлектрик. Данное резонансное взаимодействие сопровождается рядом нелинейных оптических эффектов, таких как увеличение эффективности поглощения света, усиление люминесценции и комбинационного рассеяния и др., которые успешно применяются для увеличения КПД солнечных элементов, повышения разрешающей способности микроскопов, прецизионной доставки лекарств и лечения опухолевых заболеваний и т.д. [48 – 51].

Существенным отличием поверхностных плазмон-поляритонов (ПП) в наночастицах от ПП в тонких плёнках является то, что в наночастицах ПП не представляет собой бегущую поверхностную волну, а замкнут в объёме частицы, размер которой зачастую меньше длины волны ПП. На основании этого ПП в наночастицах часто называют локализованными плазмонами [41].

В общем случае, частота такого плазмонного резонанса определяется многими факторами, включая концентрацию и эффективную массу электронов проводимости, форму, структуру и размер металлических частиц, а также взаимодействие между частицами и влияние окружения.

При возбуждении электромагнитным излучением металлических наночастиц (МНЧ) их электроны проводимости смещаются относительно положения заряженного остова (рис. 1.10). Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласовано по фазе.



Рис. 1.10 – Схематическое пояснение возбуждения электронной подсистемы наночастицы и возникновения ППР.

В результате смещения электронов возникает сила, которая стремится возвратить электроны в положение равновесия. В гармоническом приближении величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в МНЧ. При совпадении собственной частоты колебаний электронов и частоты внешнего поля (условие фазового синхронизма) наблюдается резонансный эффект и возбуждаются локализованные резонансные плазмон-поляритоны.

Очевидно, что оптические эффекты, связанные с возникновением ППР, такие как рассеяние и поглощение света зависят от поляризуемости МНЧ, которая в свою очередь зависит как от свойств самой частицы, так и от состояния окружающей среды.

Качественное объяснение резонансных эффектов в МНЧ может быть проведено на основе соответствующих электродинамических расчетов, начало которых положено в классической работе Ми и продолжено другими исследователями [52 – 54]. Для сферических наночастиц диаметром *d*, размеры которых существенно меньше длины волны падающего света, в среде с диэлектрической проницаемостью ε частота и ширина дипольной моды плазмонного резонанса, изменяются обратно пропорционально диаметру частицы

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{c} + a/d \tag{1.15}$$

$$\Delta \lambda = \Delta \lambda_{\infty} + b/d \tag{1.16}$$

где $\hbar\omega_{\infty}$ и $\Delta\lambda_{\infty}$ – соответственно энергия и ширина плазмонного резонансного пика на плоской границе раздела (в бесконечно большой металлической частице), *а* и *b* – числовые коэффициенты.

Следует отметить, что $\hbar\omega_{\infty}$ и $\Delta\lambda_{\infty}$ зависят от диэлектрической проницаемости металла и матрицы, а коэффициенты *а* и *b* зависят от химической природы металла и матрицы.

С увеличением размера частиц в частицах могут возбуждаться также моды более высокого порядка, квадрупольные, октапольные и т.д. В случае изолированной сферической частицы при выполнении закона дисперсии Друде частоты плазмонных резонансов так же могут быть описаны уравнением (1.13).

Близко расположенные МНЧ благодаря дипольным моментам, наведенным электромагнитным полем, могут взаимодействовать друг с другом. Модельные расчеты такого взаимодействия двух сферических частиц показывает, что частоты связанных колебаний лежат ниже частот собственных колебаний отдельных МНЧ и уменьшаются по мере сближения частиц. Так же показано, что образование подобных связанных колебательных систем возможно, когда расстояние между частицами становится меньше 1.2*d* [55].

Поскольку МНЧ и их ансамбли зачастую исследуются не в изолированном состоянии, а на поверхности диэлектрических подложек, то еще одним важным фактором, приводящим к смещению плазмонного резонанса, является влияние окружения. Диэлектрическое окружение МНЧ влияет на их плазмонные колебания по причинам. Первая, электродинамическая, обусловлена поляризацией двум прилегающих диэлектрических сред локализованным полем резонирующих частиц. Величина такого воздействия определяется диэлектрической проницаемостью и геометрией, как частиц, так и их окружения. Вторая причина связана с релаксацией энергии плазмонных колебаний при контакте МНЧ с диэлектрической средой. Авторы [56] вывели эмпирическую зависимость положения ППР от диэлектрической проницаемости среды. Так длина волны ППР в металлических наночастицах смещается в длинноволновую область под влиянием диэлектрической подложки, при этом величина смещения линейно зависит от диэлектрической проницаемости среды. Данные результаты подтверждаются многими авторами как теоретических, так и экспериментальных работ [56-59].

В частности, в работе [49] образцы коллоидных растворов наночастиц золота и серебра исследовались методами оптической спектроскопии (ОС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД). В качестве оптических характеристик наночастиц золота и серебра измеряли коэффициент экстинкции и положение полосы ППР. Гранулометрический и структурно-фазовый составы полученных коллоидных растворов были исследованы методами ПЭМ и ПЭД.

Сравнительный анализ результатов ПЭМ и ОС коллоидных растворов наночастиц серебра позволяет отметить небольшой сдвиг положения полосы ППР в длинноволновую область для образца с наночастицами больших размеров. Для коллоидных растворов золота выявлена другая картина. Так, сравнение спектров экстинкции образцов с наночастицами разных размеров показывает, что сдвиг полосы ППР практически отсутствует, при этом для образца с бимодальным распределением частиц по размерам наблюдается расщепление полосы ППР. На основании полученных результатов, можно предположить, что в рассматриваемых коллоидных растворах

наночастиц золота и серебра положение полосы ППР определяется комплексным влиянием как свойств наночастиц, так и характеристик окружающей среды.

В работе [60] проводились сравнительные исследования спектров пропускания в диапазоне 350–700 нм для плёнок Ag с различной поверхностной морфологией. В данном исследовании плёнки Ag толщиной 150 нм получались методом термического испарения в вакууме на холодную (< 100 °C) натрий-калий-силикатную стеклянную подложку. Для формирования наночастиц серебра исходные плёнки подвергались термоактивированной грануляции посредством вакуумного отжига в течение 1 часа при температурах 400°C и 500°C (термоактивированная грануляция).

В работе показано, что для сплошной неотожжённой плёнки спектр имеет вид монотонной, практически гладкой кривой с небольшим ослаблением поглощения в ближней ультрафиолетовой области < 360 нм.

Для плёнки, отожжённой при 400°С, в спектре видны многочисленные острые пики поглощения, а также характерный интегральный минимум на длине волны 420–450 нм.

Для плёнки, отожжённой при 500°С, в спектре пропускания перестают наблюдаться мелкие острые пики поглощения и остаются лишь гладкие широкие пики плазмонного резонанса, что связывается с увеличением размеров частиц.

Большая полуширина плазмонных резонансов обусловлена наличием разброса наночастиц по размеру ввиду вероятностных процессов формирования островковых зародышей при термодиффузионном наноструктурировании. Наличие нескольких резонансных пиков (несколько резонансных частот) может быть обусловлено несколькими факторами. Первая из возможных причин есть бимодальное распределение МНЧ по размерам по аналогии с работой [49], вторая причина есть возникновение квадрупольных плазмонных резонансов в крупных наночастицах [61].

Таким образом, видно, что состояние электронной подсистемы металлической наночастицы в значительной степени определяется размерным фактором и типом окружения. Параметры ППР в значительной мере определяются статистическим разбросом наночастиц в исследуемой системе. Так добротность резонансного пика зависит от дисперсии наночастиц по размерам, а положение максимума определяется наиболее вероятным размером МНЧ. Глубина (высота) резонансного пика может определяться такими факторами как: вероятность поглощения кванта МНЧ, эффективное сечение поглощения, концентрация наночастиц и толщина поглощающего слоя и т.д.
Краткие выводы.

Таким образом, из анализа результатов работ опубликованных по данной тематике можно сделать выводы, что исследование электрофизических, оптических и плазмонных свойств сверхтонких и наноостровковых пленок, как результата взаимодействия их электронной подсистемы с постоянными и переменными электрическими полями, является перспективной и актуальной задачей.

В частности, в настоящее время очень хорошо исследованы и описаны механизмы конденсации и роста пленок, однако недостаточно развиты экспериментальные методики получения и исследования наноструктурированных и наноостровковых металлических покрытий. Отдельного рассмотрения заслуживают молекулярные процессы, происходящие при грануляции плёнок, в частности диффузионные процессы на поверхности плёнки и на интерфейсе плёнка-подложка.

В теории проводимости наноостровковых металлических плёнок отсутствует чёткая модель для объяснения получаемых экспериментальных результатов. А именно нет определённой модели для описания активационной прыжковой проводимости.

При рассмотрении вопроса о взаимодействии переменных электрических полей с электронной подсистемой наноостровковых плёнок неоднозначным остаётся вопрос о влиянии размерных эффектов на параметры плазмон-поляритонного резонанса.

Глава 2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКИХ И НАНООСТРОВКОВЫХ ПЛЁНОК. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Вакуумные методы осаждения сверхтонких металлических плёнок.

В данной работе получение сверхтонких и наноостровковых покрытий на неметаллических подложках осуществлялось путём осаждения материала из паровой фазы в вакууме (PVD) [17]. Осаждение проводилось с использованием разнообразного вакуумного оборудования оснащённого термическими, магнетронными и ионнореактивными методами распыления исходного материала. Так для термического напыления однокомпонентных плёнок были использованы серийная установка «Вакуумный универсальный пост ВУП-5М» и базовый прототип экспериментальной установки «ВУП-15». Для магнетронного и ионно-реактивного напыления использованы серийные установки вакуумного напыления «УРМ-3279014».

Все вакуумные установки оснащены «классической» системой откачки, состоящей из вакуумной камеры, диффузионной паромасляной системы откачки и разветвлённой форвакуумной системы. Вариации заключаются лишь в типе и оснастке вакуумной камеры, типе используемых газопроводов и откачных агрегатов и способах управления системой вакуумных клапанов. Рассмотрим устройство вакуумной системы на примере базового прототипа установки «ВУП-15», спроектированной и собранной автором настоящей работы (рис. 2.1).

На рис. 2.1 приняты следующие обозначения: МН – механический насос, ДН – диффузионный насос, МРН – магнито-разрядный насос, БФ – балон форвакуумный, АЛ – криогенная (азотная) сорбционная ловушка, ВЛ – водоохлаждаемая сорбционная ловушка, ЦК1 и ЦК2 – высоковакуумные клапаны, К1 и К2 – форвакуумнае клапаны, НК1 и НК2 – напускные клапаны, Д1–Д4 – манометрические датчики (ПМТ-2, ПМТ-4 или ПМТ-6-1), ИД – ионизационный высоковакуумный датчик (ПМИ-2, или МР-32-1).

Вакуумная система установки ВУП-15 оснащена блоком паромасляной откачки с использованием диффузионного высоковакуумного насоса H-5C-M1 и форвакуумной системой на базе пластинчатороторного насоса 2HBP-5ДМ. Для сверхглубокой откачки применяется магниторазрядный насос HMД-0,25. Так же вакуумная система штатно комплектуется двумя криогенными сорбционными ловушками для достижения более глубокого вакуума. Максимальная глубина вакуума составляет 2·10⁻⁶ Торр (мм.рт.ст.) без криосорбционных ловушек и 5·10⁻⁸ Торр с криоловушками.



Рис. 2.1 – Базовый прототип установки для синтеза и исследования тонкоплёночных и наноструктурированных покрытий «ВУП-15»:

а – схема устройства и индикации вакуумной системы откачки;

б, в – внешний вид и оснастка вакуумной камеры.

Для проведения процесса напыления вакуумная система комплектуется приставкой для резистивного испарения материалов на 3 испарителя, электромагнитной заслонкой, механическими заслонками, предметным столиком с

нагревом до 750 К, предметным столиком без нагрева, термопарным блоком, системой резистивного контроля толщины осаждаемых покрытий и т.д. Для установки «ВУП-15» вся оснастка вакуумной камеры так же была спроектирована и изготовлена автором настоящей работы.

Для решения поставленных задач с использованием серийных установок кроме штатных комплектующих так же применялись авторские разработки. Так для установки «ВУП-5М» был разработан дополнительный многофункциональный предметный столик (рис. 2.2).



Рис. 2.2 – Многофункциональный предметный столик для оснастки вакуумной камеры установки «ВУП-5М».

Данный предметный столик представляет собой рабочую поверхность в виде плоского диска 1 закреплённого с помощью ножки 2 к штативному держателю 3. Диск рабочей поверхности выполнен из нержавеющей стали и содержит двенадцать

отверстий (d = 5 мм), расположенных симметрично вдоль внешнего края, для крепления ножки и другого дополнительного оборудования с помощью винтовых соединений 4. Также в центре диска сделано отверстие 5 (d = 15 мм) для установки двузондовой системы резистивного контроля толщины осаждаемых покрытий.

Для нагревания образцов предметный столик оборудован двумя стационарными нагревателями резистивного типа 6. Для уменьшения теплопотерь нагреватели закрыты металлическими кожухами 7. Симметричное расположение элементов нагревателей дает возможность более равномерно разогреть рабочую поверхность вплоть до температуры 600 К. Нагреватели могут соединяться параллельно (или последовательно без перемычки) токопроводами 8, на которые подаётся питание от контактов стандартного испарителя ВУП-5М.

Нижняя поверхность столика (на рисунке не показана) может иметь до двенадцати зажимов для крепления образцов, термопары, дополнительного оборудования.

Кроме того, к ножке столика 2 дополнительно может крепиться держатель 9 с лезвием 10 для реализации метода «тонкой заслонки», который позволяет синтезировать наноостровковые и градиентные покрытия. Суть данного метода будет рассмотрена более подробно в пункте 2.3.

2.2 Контроль толщины осаждаемых покрытий.

Для оценки толщины осаждаемых покрытий в настоящей работе были использованы четыре метода: резистивный, объёмный (метод полного испарения), микроскопический и интерферометрический [18].

Основным можно считать интерферометрический метод, поскольку калибровка всех других методов осуществлялась с его помощью. Для реализации данного метода применялся серийный микроинтерферометр МИИ-4 с цифровым комплексом обработки данных.

Суть работы прибора заключается в сравнении разности хода лучей отражённых от поверхности плёнки и подложки посредством совмещения двух интерференционных картин в области механической царапины. Так зная рабочую длину волны и величину смещения интерференционного максимума можно рассчитать толщину плёнки.

$$h = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\Delta l}{l},\tag{2.1}$$

где λ – рабочая длина волны прибора, Δl – смещение интерференционных максимумов, l – период интерференции.

Для измерений применялся штатный светофильтр с рабочей полосой пропускания 532 нм. Для повышения точности измерений применялся цифровой комплекс обработки данных. Данные для обработки представляли собой цифровые растровые изображения, полученные с помощью ПЗС-матрицы цифровой камеры. Полученные данные передавались непосредственно в компьютер, где проходили дополнительную цифровую обработку и программный анализ.

Преимуществом данного метода является высокая точность измерений и их инвариантность относительно внешних факторов. Однако метод имеет ряд недостатков. Так, метод не применим для экспресс оценки толщины покрытия непосредственно при осаждении, метод требует предварительной подготовки образца и является разрушающим, так как предполагает нанесение механической царапины в области измерений.

Резистивный метод контроля толщины осаждаемых покрытий основан на измерении электрической проводимости (сопротивления) осаждаемого проводящего покрытия. В данной работе применялся двузондовый метод [24]. Контроль толщины осаждаемого покрытия осуществлялся посредством измерения проводимости образца свидетеля. Для этого на диэлектрическую подложку наносилась контактная металлизация, а затем через трафарет задавалась определённая геометрия напыляемого покрытия для измерения его проводимости. Для соблюдения идентичности условий осаждения напыляемый образец и свидетель помещались непосредственно на предметный столик.

К преимуществам данного метода можно отнести относительную простоту реализации, возможность осуществлять контроль толщины покрытия непосредственно в процессе осаждения. Недостатками данного метода является низкая чувствительность и высокая погрешность при измерении сверхмалых толщин (до 10 нм), необходимость калибровки для каждого материала, необходимость предварительной подготовки образца свидетеля, неприменимость при работе с диэлектриками, так же метод очень чувствителен к структуре осаждаемой плёнки и свойствам контактов. Суть объёмного метода контроля (метод полного испарения загрузки) содержится в самом названии. В тигель загружается строго определённый объём напыляемого материала, который при полном испарении образует на подложке слой конденсата требуемой толщины.

При магнетронном напылении используется аналог объёмного метода – скоростной метод. Суть его так же проста – зная скорость напыления при определённом режиме, рассчитывается время, при котором образуется конденсат необходимой толщины.

К преимуществу перечисленных методов относится простота реализации, отсутствие дополнительной оснастки и контрольно-измерительной аппаратуры. Из недостатков можно выделить: большая погрешность при напылении сверхтонких плёнок, необходимость предварительной калибровки при любой смене режима или условий напыления.

Микроскопический метод измерения толщины основан на анализе снимков поверхности островковых плёнок полученных с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ), атомно-силового микроскопа (АСМ) или иного микроскопного оборудования позволяющего наблюдать объекты с нанометровым разрешением. Суть данного метода будет более подробно рассмотрена в пункте 2.5.

2.3 Методы формирования наноостровковой структуры металлических плёнок.

Для получения островковой структуры осаждённых плёнок применялись методы термического отжига и «тонкой заслонки». Первый метод основан на явлении грануляции сплошных плёнок (коагуляция в наноостровки) при термическом отжиге [62 – 64]. Отжиг покрытий осуществлялся как в вакууме, так и на воздухе. Для отжига в вакууме применялись резистивные нагреватели как открытого, так и закрытого типа. Для отжига на воздухе была использована серийная печь с цифровым программным управлением Nobertherm B130 (Германия). Отжиг в вакууме осуществлялся при температурах вплоть до 750 К, отжиг на воздухе – до 1250 К.

Устройство резистивного нагрева открытого типа для осуществления отжига образцов в вакууме схематически изображено на рис 2.3.



Рис. 2.3 – Нагревательное устройство открытого типа для осуществления вакуумного отжига.

Данное устройство состоит из двух массивных тоководов 1 соединенных между собой кварцевыми трубками 2. К тоководам с помощью винтов присоединяются два плоских спиральных нагревательных элемента 3 из вольфрамовой проволоки. Для уменьшения тепловых потерь нагревательные элементы экранируются защитным металлическим кожухом 4 (на рисунке показан полупрозрачным для наглядности изображения расположения элементов печи). Устройство подключается к токоведущим силовым контактам в вакуумной камере установок ВУП-5М, ВУП-15, УРМ-3279014 и позволяет осуществлять отжиг при температурах вплоть до 750 К с максимальной скоростью нагрева до 5 К/с.

Второй метод для получения наноостровковых покрытий (метод «тонкой заслонки») основан на варьировании количества осаждаемого материала и скорости осаждения. При условии островкового роста покрытий на начальном этапе осаждения возможно получение наноостровковой структуры без использования термообработки [65].

Изобретение этого метода принадлежит автору данной работы (защищено патентом на изобретение, см. список публикаций). Схема реализации метода представлена на рис. 2.4.



Рис. 2.4 - Схематическое пояснение метода «тонкой заслонки».

Суть метода состоит в следующем (рис. 2.4): между испарителем 1 и подложкой 2 размещается «тонкая» заслонка 3 с микрометрически заострённым краем. Вследствие неточечности испарителя на подложке формируется неоднородное по эффективной толщине покрытие, в котором можно выделить три зоны: зона с максимальной эффективной толщиной покрытия 4, зона чистой подложки 6, а между ними зона геометрической «полутени» 5. Зона «полутени», которая представляет собой монотонно спадающее по эффективной толщине покрытие («клин»), в том числе и с островковой структурой, является основным предметом исследования. Ширина зоны «полутени» d_{h-s} при этом будет определяться диаметром испарителя d_e , расстоянием от испарителя до заслонки Δh и расстоянием от испарителя до подложки h.

$$d_{h-s} = \frac{d_e(h - \Delta h)}{\Delta h} = d_e \left(\frac{h}{\Delta h} - 1\right), \qquad (2.2)$$

При выборе для исследований различных участков «полутени» имеется возможность изучать свойства покрытий различных по толщине и структуре, проводить сравнительный анализ свойств конденсатов, полученных при абсолютно идентичных условиях осаждения в одном технологическом цикле, проводить анализ свойств островоковых покрытий.

Данный метод был реализован и успешно применялся на всех вакуумных установках в различном вариативном исполнении в зависимости от оснастки вакуумной камеры. При этом простота метода позволяет использовать его применительно почти ко всем известным методам напыления, для всех типов распыляемых материалов и подложек. 2.4 Методы и методики исследования электрофизических свойств сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

Исследование свойств электронной подсистемы металлических островковых плёнок в процессе их взаимодействия с постоянными электрическими полями в основном заключается в изучении явления переноса заряда (электрической проводимости). Причем, практический интерес представляют как проводящие свойства самих пленок на диэлектрических подложках, так и свойства контакта сверхтонких и наноостровковых покрытий с полупроводниковыми подложками.

В данной работе исследования образцов проводились в двух средах. Свойства контакта островковых плёнок с полупроводниковой подложкой исследовались на воздухе, а проводящие свойства непосредственно самих плёнок на диэлектрических подложках исследовались в вакууме.

2.4.1 Исследование образцов на воздухе.

Исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) систем, состоящих из металлической наноостровкой плёнки и полупроводниковой подложки осуществлялись с использованием оборудования спроектированного и изготовленного автором настоящей работы. Оригинальность конструкции данного оборудования защищена патентом на изобретение (см. список публикаций). Оборудование представляет собой двузондовую систему измерения электрических характеристик образцов (рис. 2.5).

Данная система состоит из смонтированных на платформе 1 предметного столика 2 и систем управления (позиционирования) нижним 3 и верхним 4 зондами. Предметный столик установлен на станину с микрометрическими винтами, что позволяет осуществлять его позиционирование в горизонтальной плоскости по двум степеням свободы. Система управления нижним зондом состоит из станины, на которую установлена диэлектрическая рамка с направляющей. Зонд закреплен жестко нижним концом в рамке, а верхний конец может осуществлять свободное перемещение вдоль направляющей.

Зонд выполнен в виде вольфрамовой иглы с пружинным спиральным участком. Такая конструкция позволяет регулировать степень прижима контакта к поверхности исследуемого образца. Конец зонда имеет микрометрическое заострение в виде тригональной пирамиды с нанесенным серебряным покрытием.



Рис. 2.5 – Двузондовая система измерения электрических характеристик наноструктурированных сверхтонких проводящих плёнок на полупроводниковых подложках: а – вид спереди, б – вид сбоку.

Система управления верхнего зонда 4 состоит из основы и станины, соединённых шарнирным соединением. Микрометрические винты позволяют осуществлять позиционирование зонда по трём степеням свободы. На станине установлена диэлектрическая рамка, в которой размещён верхний зонд (технологическое выполнение аналогично с нижним зондом).

Наличие в предложенной системе двух автономных систем управления зондами позволяет позиционировать каждый зонд относительно исследуемого образца. Использования игольчатых зондов, которые имеют спиральные пружинные участки и микрометрическое заострение, позволяет контролировать и воссоздавать параметры контакта зондов с образцом.



Рис. 2.6 – Дополнительная двузондовая головка (а) и тонкоплёночный прижимной контакт (б) для системы измерения электрофизических параметров наноструктурированных проводящих плёнок.

В зависимости от поставленных задач и типа исследуемых образцов такая система имеет ряд модификаций. Так для исследований плёнок на непроводящих подложках может быть применена дополнительная двузондовая головка (рис. 2.6-а), которая состоит из, смонтированных на раме 1, двух фторопластовых направляющих 2, в которых закреплены два вольфрамовых игольчатых зонда 3 с микрометрическим заострением. Следует отметить, что использование такой головки требует создания на образце предварительной контактной металлизации с целью предотвращения механического повреждения плёнки игольчатыми зондами.

В случае необходимости подогрева образцов система вместо предметного столика комплектуется дополнительной платформой с вмонтированной электропечью, которая может выполнять роль как столика, так и нижнего плоского контакта.

Платформа оборудована держателем для прижима образцов, стационарной хромельалюмелевой термопарой и позволяет нагревать исследуемые образцы до 500 К.

Для исследования островковых покрытий предметный столик дополнительно комплектуется тонкоплёночным прижимным контактом (рис. 2.6-б). Для изготовления контакта на полированную ситалловую поверхность 5 методом вакуумного осаждения наносится тонкоплёночная металлизация 6 (Sn, Al, Cu, Ag) с профилем как показано на рисунке. При этом образец устанавливается островковым покрытием непосредственно на узкую полосу тонкоплёночного контакта, а со стороны подложки прижимается верхним игольчатым зондом измерительной системы.

Отмеченная система, по существу, есть технологическое решение по созданию контактов с исследуемым образцом и может быть подключена к любой электрической измерительной схеме. Поэтому суть и качество определения электрофизических параметров исследуемых образцов полностью зависят от электрической схемы измерения и характеристик используемых приборов.

Однако такая система имеет несколько недостатков которые накладывают ряд ограничений на характер возможных исследований. Первым и основным недостатком является пребывание исследуемых образцов в атмосфере, в том числе и при нагревании, что приводит к быстрому окислению плёнки и, как следствие, изменению её электрофизических свойств. Поэтому система позволяет исследовать образцы сверхтонких плёнок благородных металлов (Ag, Au, Pt, Pd). Вторым недостатком является относительно малый срок службы игольчатых зондов и особенно тонкоплёночных прижимных контактов, что требует их периодической замены.

2.4.2 Исследование образцов в вакууме.

Для предупреждения влияния атмосферного воздуха на электрофизические параметры исследуемых образцов было создано технологическое оборудование для проведения исследований электрических характеристик наноструктурированных металлических покрытий в вакууме непосредственно во время и после нанесения (метод in situ). Данное оборудование изготовлено одним устройством (рис. 2.7) в виде семизондовой измерительной головки.

Измерительная головка состояла из алюминиевой основы 1, на которой были установлены две фторопластовых пластины 2. Сквозь фторопластовые пластины были протянуты семь вольфрамовых прижимных зондов 3 закрепленных винтовыми соединениями, которые играли роль контактных зажимов. Крепление пластин с зондами к основе выполнено таким образом, чтобы иметь возможность поднимать зонды над поверхностью основы для установления исследуемого образца.

Исследуемый образец 4 перед установкой на измерительной головке проходил цикл предварительной подготовки (нанесение контактной металлизации на прогретую ситалловую подложку, как показано на рисунке). Подготовленный образец размещался на основе 1 и фиксировался держателем 5 так, чтобы металлизация совпала с прижимными зондами. После чего фторопластовые пластины опускались и прижимали зонды к образцу.

Сверху измерительная головка накрывлась защитным кожухом 6. Защитный кожух предотвращал закорачивание контактов на зондах при осаждении металла и имел отверстие для формирования профиля осаждаемой плёнки (на рис. 2.7-в кожух показан полупрозрачным для пояснения расположения головки со структурными элементами).



Рис. 2.7 – Устройство для измерения электрофизических параметров наноостровковых плёнок в вакууме (семизондовая головка): а – общий вид без кожуха с установленным образцом; б – с кожухом, вид сбоку; в – с кожухом, вид сверху.

Для проведения исследований измерительная головка вместе с образцом и кожухом монтировалась на нижнюю поверхность предметного столика и подсоединялась к выходам измерительной схемы. При необходимости нагревания образца к основе измерительной головки присоединялась термопара.

При нанесении материал попадал на подложку с металлизацией, формируя исследуемую плёнку. Исследования электрических характеристик такой плёнки осуществлялись в процессе осаждения при непосредственном формировании и росте плёнки, а также после прекращения процесса осаждения. Причем, на протяжении всего эксперимента образец находился в вакууме. Подобная система не требует дополнительного измерения толщины осаждаемых покрытий, поскольку она сама является модифицированной версией двузондовой резистивной системы контроля.

 Исследование морфологии поверхности сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

Исследования поверхностной морфологии сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий проводились методами растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (ACM). РЭМ-исследования проводились на оборудовании SUPRA 40 WDS фирмы CARL ZEISS (Германия) и РЭМ-106 фирмы SELMI (Украина). Для ACM-исследований было использовано оборудование NTEGRA Prima и Nanoeducator-II фирмы NT-MDT (Россия) [66].

Обе РЭМ-системы SUPRA 40 WDS и РЭМ-106 оборудованы безмаслянной вакуумной системой откачки рабочего объема, которая состоит из механического, турбомолекулярного и ионно-разрядного насосов. Давление остаточных газов в камере составляет 10⁻⁷ Торр.

В качестве отличий обоих систем можно выделить следующее. В системе SUPRA 40 WDS используется автоэмиссионная катодная система, в РЭМ-106 – термоэмиссионная. В установке РЭМ-106 аппаратно предусмотрен режим анализа образцов в низком вакууме для предотвращения скопления поверхностного заряда при исследовании диэлектрических поверхностей.

Обе системы имеют два режима детектирования: на отражённых и на вторичных электронах, которые позволяют исследовать поверхность образцов с наилучшим контрастом по рельефу поверхности и по атомному номеру элементов.

К преимуществам метода РЭМ можно отнести высокую разрешающую способность в плоскости исследования, возможность получения контраста по рельефу и по атомному номеру, что даёт возможность определить структуру покрытия на фоне подложки. Существенным недостатком метода является принципиальная возможность получения только 2D снимков, что делает невозможным анализ высоты рельефа исследуемой поверхности.

АСМ-системы NTEGRA Prima и Nanoeducator-II имеют отличия в исполнении зонда (кантилевера) и способа регистрации его отклонения. Так в системе Nanoeducator-II зонд выполнен в виде тонкой вольфрамовой иглы с электрохимической заточкой рабочего конца, а система регистрации отклонений зонда выполнена на базе кварцевых пьезоэлементов. В системе NTEGRA Prima кантилевер выполнен в виде монокристалла кремния, а система считывания отклонений кантилевера оптическая. Обе системы имеют возможность выполнять сканирование поверхности образца в «полуконтактном» режиме.

К преимуществу метода ACM можно отнести возможность получения 3D рельефа исследуемой поверхности и возможность построения поперечного профиля. К недостаткам относится неспособность метода различать материалы покрытия и подложки (метод не способен отличить островковую плёнку от шероховатой).

Использование РЭМ и АСМ позволяет не только проводить исследования поверхностной морфологии образцов, но и определять толщину сверхтонких и наноостровковых плёнок (микроскопический метод).

Первый способ определения толщины покрытий основан на анализе РЭМ снимков торца (скола) перпендикулярного плоскости интерфейса плёнка–подложка. При этом, толщина плёнки определяется посредством масштабирования снимка и определения ширины изображения бокового торца плёнки. Несомненным преимуществом данного метода является то, что толщина покрытия получается методом прямого измерения при непосредственном визуальном наблюдении.

Однако указанная методика имеет ряд ограничений и недостатков. Так образец для исследований требует предварительной подготовки торцевой поверхности и в общем случае метод является разрушающим. При подготовке торцевой поверхности возможны заминки, расплющивания и отслаивания края исследуемой плёнки, что приводит к появлению ошибки в определении толщины покрытия. Минимальная измеряемая толщина определяется разрешающей способностью прибора и, как правило, не превышает десятков нанометров. Данный способ так же не применим для структурно неоднородных плёнок.

Второй способ, наоборот, применим исключительно для анализа островковых плёнок. Его суть заключается в следующем. При анализе фронтального снимка поверхности образца определяется статистика наноостровков по размерам (программным или графическим способом). Далее на основании допущения об определённой пространственной форме островков (полусфера, цилиндр, эллипсоид, гантель, «амёба» и т.д.) производится расчёт объёма материала, заключённого в островках на единице площади поверхности. Найденное количество материала на единице поверхности называется эффективная толщина *h*_{eff} островкового покрытия. Физически данная величина равна толщине эквивалентного однородного покрытия полученного посредством равномерного распределения по поверхности подложки материала заключенного в объёме островков. К преимуществам данного метода можно отнести: возможность оценки эффективной толщины структурно неоднородных покрытий, неразрушающая методика, возможность оценки сверхмалой эффективной толщины (вплоть до 1 нм).

К недостаткам данного метода относится относительно высокая погрешность при некорректном допущении о пространственной форме островков, необходимость дополнительной калибровки, неприменимость для оценки толщины сплошных покрытий.

К общим недостаткам обоих методов микроскопического анализа толщины можно отнести высокие временные и ресурсные затраты на проведение исследований.

2.6 Методы и методики исследования оптических свойств сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

Взаимодействие электронной подсистемы сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок с внешним переменным электрическим полем удобно рассматривать на примере их оптических свойств. Одним из вариантов анализа такого взаимодействия является фотометрия прошедшего и отражённого излучения.

В данной работе для исследования спектральных характеристик излучения, прошедшего через исследуемый образец, был использован автоматизированный серийный спектрофотометр КФК-3. Данный прибор предназначен для измерения спектральных зависимостей коэффициентов пропускания исследуемых объектов.

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через среду, по отношению к которой производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду.

Световые потоки Φ_0 и Φ преобразуются фотоприемником в электрические сигналы U_0 и U ($U_0 \ge U$) соответственно, которые обрабатываются АЦП EADA (EDAQ24 24-bit microcontroller-sensor-to-USB interface-and-data-logger) и передаются на компьютер где происходит их программная обработка. Результат представляется в виде

зависимости сигнала (в Вольтах) от длины волны. Коэффициент пропускания *Т* исследуемого образца определяется из уравнения:

$$T \approx \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{U - U_d}{U_0 - U_d},\tag{2.3}$$

где *U*_d – сигнал при неосвещённом приёмнике (уровень темнового шума).

Спектрофотометр КФК-3 обладает следующими техническими характеристиками. Спектральный диапазон исследований от 320 до 990 нм. Спектральный интервал, выделяемый монохроматором фотометра – не более 7 нм при размере диафрагм 0,8 х 4,0 мм и не более 0,9 нм при размере диафрагм 0,1 х 4,0 мм.

Диспергирующий элемент – дифракционная решётка вогнутая, R = 250 мм, 1200 штрихов на 1 мм. Источник излучения – галогенная лампа КГМ 12-10. Приёмник излучения – фотодиод ФД-288Б.

Для осуществления возможности проведения исследований образцов сверхтонких и наноостровковых плёнок полученных методом «тонкой заслонки» в участках зоны «полутени» был спроектирован различных И изготовлен специализированный предметный столик для кюветного отделения спектрофотометра КФК-3. Схематический чертёж устройства столика представлен на рис. 2.8.

Данный предметный столик смонтирован на платформе 1 и представляет собой систему позиционирования в плоскости по двум координатам. Для этого на станине 2 смонтирована система подвижек 3, управляемых винтами 4. Данные подвижки имеют шкалу с нониусом, что позволяет позиционировать предметный столик с точностью до 0,1 мм.

К системе позиционирования крепится платформа 5, на которой установлен держатель 6 для размещения образцов. Образцы устанавливаются на держатель и фиксируются зажимом 7 относительно апертурного окна 8.

Таким образом, имеется возможность смещать образец перпендикулярно к направлению распространения светового пучка, что даёт возможность для исследования образцов в различных участках вообще и, в том числе, в различных участках зоны полутени. Одновременно имеется возможность перемещения образца вдоль направления распространения луча, что позволяет получать на поверхности исследуемого образца чёткое изображение выходной щели монохроматора для исследований в узкой области, либо добиться расфокусировки пучка для интегрального анализа большого участка.



Рис.2.8 – Схематический чертёж конструкции предметного столика с системой позиционирования для спектрофотометра КФК-3: а – вид спереди, б – вид сбоку, в – вид сверху, г – общий вид.

Описанный спектрометр использовался, в том числе, для регистрации резонансного возбуждения локализованных плазмонов в гранулированных золотых

покрытиях (раздел 5).

2.7 Методы и методики исследования плазмон-поляритонного резонанса в сверхтонких и наноостровковых металлических плёнках.

Исследование резонансных свойств электронной плазмы сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок удобно проводить с использованием метода фотометрии отражённого пучка при падении света под углом на поверхность исследуемого покрытия. Так при падении плоскополяризованного когерентного излучения на поверхность интерфейса металлической плёнки с диэлектрической средой происходит возбуждение поверхностных плазмон-поляритонных волн. Особенности физики такого процесса были подробно рассмотрены в пункте 1.4 настоящей рукописи.

На рис. 2.9 показана схема эксперимента по исследованию свойств поверхностного плазмон-поляритонного резонанса.





В данной работе для исследования плазмон-поляритонных свойств сверхтонких и наноостровковых плёнок использован метод Крэтчмана. Для проведения исследований применялась исследовательская установка собранная на базе нульэллипсометра ЛЭФ-3М-1. В качестве источника монохроматического излучения использовался He-Ne лазер (λ = 632,8 нм). Для реализации схемы Кречмана была использована треугольная призма с углами 45°, 45° и 90°. Материал призмы – оптическое стекло с показателем преломления n=1.514. Образцы металлических плёнок на подложках SiO₂ приводились в оптический контакт с призмой с помощью тонкого иммерсионного слоя на основе глицерина с показателем преломления n = 1.516.

Использование такой конфигурации даёт ряд преимуществ. Так использование иммерсионного слоя для оптического соединения образца с призмой даёт возможность быстрой замены образцов, а возможность синтеза плёнки отдельно от призмы не накладывает ограничений на температурные режимы конденсации и обработки покрытия.

Краткие выводы.

Для осуществления синтеза И исследования свойств сверхтонких И наноостровковых покрытий в работе была использована достаточно мощная экспериментальная и технологическая база, часть которой была создана автором работы. Технологическое и аналитическое оборудование включает как лучшие отечественные, так и современные зарубежные устройства, в том числе и высоковакуумные. Среди методов исследований присутствуют как «классические» (зондовые методы исследования электрических характеристик, фотометрия, оптические интерференционные методы, оптическая микроскопия и т.д.), так и современные методы исследования морфологии поверхности и ряда тонких поверхностных эффектов (лазерные технологии, растровая электронная микроскопия РЭМ, атомно-силовая микроскопия и т.д.).

В работе активно применяются цифровые и аналоговые системы автоматизации эксперимента и обработки данных, что повышает как производительность работы, так и качество полученных результатов.

При проведении экспериментальных работ по синтезу и исследованию свойств сверхтонких и наноостровковых покрытий были предложены и успешно внедрены оригинальные авторские методики, которые позволили получить принципиально новые научные результаты.

Глава З

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ И МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЁНОК

Как было показано в подразделе 2.3, в данной работе для получения островковых плёнок применялись два принципиально разных метода. Первый метод (вакуумный отжиг) подразумевает структурную грануляцию сплошных сверхтонких плёнок в результате коагуляции материала плёнки в островки под действием термоактивированной поверхностной диффузии [62 – 64, 67 – 76]. Под термином «сплошные плёнки» следует понимать такие, которые не подвергались дополнительной обработке после осаждения. В зависимости от параметров режима получения, типа подложки и механизма формирования структура исходной плёнки может быть достаточно неоднородной [77 – 81]. Второй метод («тонкой» заслонки) основан на формировании островкового покрытия непосредственно в процессе осаждения материала с малыми скоростями при условии реализации островкового механизма роста [8, 27, 28, 65, 81]. Таким образом, первый способ представляет собой реализацию концепции формирования мезо- и наноструктур «сверху-вниз», а второй способ – концепции «снизу-вверх». Однако, как будет показано ниже, оба эти способа имеют единую физическую природу и реализуются посредством одного физического механизма, а именно механизма термоактивированной поверхностной диффузии. Из этого следует, что оба данных метода могут применяться как самостоятельно, так и совместно. В данном разделе изложены результаты исследования морфологии поверхностного рельефа островковых металлических плёнок полученных описанными методами, а так же рассмотрены модели и механизмы физических процессов приводящих к формированию островковой структуры покрытия. Морфологический анализ синтезированных наноструктур осуществлялся методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

3.1 Влияние параметров вакуумной термообработки на морфологию островковых металлических плёнок.

Получение наноструктурированных покрытий методом отжига сплошных сверхтонких плёнок (грануляции за счёт термоактивации поверхностной диффузии,

или сокращённо термоактивированной грануляции, или ТАГ) реализуется в два этапа: вакуумное осаждение сверхтонкой сплошной металлической плёнки на подложку и отжиг полученного покрытия при заданных режимах.

Рассмотрим особенности морфологии островкового покрытия получаемого методом ТАГ на примере плёнок палладия (Pd)

Вакуумное осаждение Pd выполнялось на установке ВУП-5М с использованием многофункционального предметного столика (см. подраздел 2.1). Контроль толщины плёнки был реализован с использованием двузондовой системы резистивного контроля. Испарение металла осуществлялось термическим методом из конических спиралевидных тиглей.

В качестве подложек были использованы полированные с обеих сторон пластины монокристаллического кремния «электронного» качества с ориентацией поверхности (111) толщиной 400±20 мкм марки КДБ-80. Перед напылением пластины были обработаны в течение 10 мин. в водном 5%-растворе плавиковой кислоты (HF) и промыты деионизированной водой для снятия оксидного слоя.

Для исследования влияния параметров термообработки на морфологию наноостровковых покрытий напыление осуществлялось одновременно на серию образцов, установленных на столик. Это давало возможность синтезировать покрытия при одинаковых условиях осаждения (скорость и время осаждения, температура подложки, условия вакуума и т.д.), поэтому образцы осаждённых плёнок были идентичны по структуре и свойствам.

После осаждения один образец из серии оставался без обработки, в качестве эталона, а остальные подвергались вакуумному отжигу при разных режимах. В качестве переменных параметров отжига были выбраны максимальная температура нагрева T и время выдержки при максимальной температуре τ .

На рис. 3.1 показан РЭМ-снимок морфологии поверхности Pd плёнки на ситалловой подложке, которая не подвергалась отжигу (эталонный образец, свидетель взятый из двузондовой системы контроля толщины).

Видно, что плёнка имеет достаточно однородную сплошную структуру. Сквозь плёнку видна структура ситалловой подложки (структура чистой подложки показана на вставке), что также косвенно свидетельствует о сверхтонкой (наноразмерной) толщине плёнки.



Рис. 3.1 – РЭМ-снимок (Supra 40 WDS Zeiss) морфологии поверхности Pd плёнки эталонного образца

(на вставке показанна структура поверхности чистого ситалла).

Другие шесть образцов отжигали при температурах 250, 350 и 450°С в течение 60 и 120 мин. соответственно. На рис. 3.2 показаны результаты исследования методом РЭМ (Supra 40 WDS Zeiss) морфологии поверхности плёнок после вакуумной термообработки при разных режимах.

На рис. 3.2-а,г отображены результаты для образцов после термообработки при 250°С. На рис. 3.2-а видно, что после отжига в течение 60 мин поверхность плёнки слабо гранулирована с образованием отдельных малых наноостровков. На рис. 3.2-г представлен снимок образца, отожжённого при той же температуре на протяжении 120 мин. На нём наблюдаются отдельные малые островковые образования на поверхности плёнки по всей площади рисунка (хотя полной грануляции пока не наблюдается), средний характеристический размер (диаметр) нанообразований 10 – 15 нм.

Рис. 3.2-б,д демонстрируют результаты РЭМ-исследования поверхностной морфологии образцов после отжига при температуре 350°С в течение 60 и 120 мин. соответственно. Характер изменений структуры плёнки аналогичен серии отожжённой при 250 °С. Отличия заключаются в большей степени грануляции плёнки и уменьшении среднего размера островковых нанообразований 9 – 12 нм.

На рис. 3.3-в,е показаны снимки образцов отожжённых при 450°С в течение 60 и 120 мин. соответственно. Как видно из снимков, температура отжига определяет скорость грануляции покрытия, а время отжига определяет степень грануляции. В данном случае для образца на рис. 3.3-е имеем практически полностью гранулированную плёнку с четко выраженной наноостровковой структурой. Средний размер островков составляет 8 – 11 нм.



Рис. 3.2 – Морфология поверхности наноструктурированных Pd плёнок ($h_{eff} = 20$ нм) на Si после вакуумного отжига (PЭM, Supra 40 WDS Zeiss): a – $T = 250^{\circ}$ C, $\tau = 60$ мин.; $6 - T = 350^{\circ}$ C, $\tau = 60$ мин.; $B - T = 450^{\circ}$ C, $\tau = 60$ мин.;

a = 1 = 250 C, t = 00 MuH., 0 = 1 = 550 C, t = 00 MuH., B = 1 = 450 C, t = 00 MuH.,

 $\Gamma - T = 250^{\circ}$ С, $\tau = 120$ мин.; $д - T = 350^{\circ}$ С, $\tau = 120$ мин.; $e - T = 450^{\circ}$ С, $\tau = 120$ мин.

Таким образом, по результатам исследований легко выявить корреляцию между параметрами отжига и морфологией поверхности наноостровковых покрытий (размер наноостровков, степень и скорость грануляции и т.д.). Показано, что температура и особенно время отжига существенно влияют на степень грануляции покрытия. Причем, увеличение любого из этих параметров приводит к соответствующему увеличению степени грануляции покрытия. Как видно из гистограммы (рис. 3.3), при увеличении температуры отжига средний характеристический размер наноостровков уменьшается, а с увеличением времени отжига – увеличивается.



Рис. 3.3 – Значение среднего диаметра наноостровков при различных параметрах вакуумного отжига.

Однако, следует отметить, что при наноструктурировании плёнки Pd с эффективной толщиной $h_{eff} = 20$ нм грануляция не привела к формированию дискретной островковой структуры.

Для исследования особенностей формирования дискретной островковой структуры были проведены эксперименты по термической обработке при разных режимах плёнок Pd на Si подложке (тип кремния – полированный монокристалл «электронного» качества, толщина пластин 400±20 мкм, ориентация поверхности (100), марка КЭФ-0,35) с эффективной толщиной 1 и 2 нм. Плёнки были синтезированы методом термического испарения на установке ВУП-5М. Для контроля толщины применялся объёмный метод полного испарения загрузки.

Для каждого значения h_{eff} были изготовлены серии из 4 образцов. Один образец не подвергался отжигу (эталон), а остальные отжигались при температуре 450°C в течение 60, 120 и 180 мин соответственно.

На рис. 3.4 представлены РЭМ-снимки (Supra 40 WDS Zeiss) поверхности плёнки Pd с $h_{eff} = 2$ нм на Si подложке после вакуумного отжига. На вставках показаны распределения наноостровков по размерам.

На рис. 3.4-а приведен снимок поверхности сплошной плёнки Pd на Si подложке, которая не подвергалась отжигу. Видно, что плёнка имеет высокую степень однородности (для наглядности приведен контрастный дефект). Для образца, который отжигался в течение 1 часа (рис. 3.4-б), наблюдается образование разрозненных наноостровков на поверхности сплошной плёнки. В случае двухчасового отжига (рис. 3.4-в) имеем также сплошную плёнку с островками на поверхности, но количество

островков на единицу площади увеличилось, при том, что их размеры практически не изменились. После трёхчасового отжига (рис. 3.4-г) имеем полностью гранулированную плёнку, о чем свидетельствует наличие рельефа полировки кремния, при этом количество островков на единицу площади также увеличилось.



Рис. 3.4 – Морфология поверхности (РЭМ, Supra 40 WDS Zeiss) наноструктурированных Pd плёнок с $h_{eff} = 2$ нм на Si после вакуумного отжига при $T = 450^{\circ}$ C в течение времени: а – до отжига; б – 60 мин.; в – 120 мин.; г – 180 мин.

Для всех образцов анализ статистики распределения островков по размерам показал, что экспериментальные результаты достаточно хорошо аппроксимируются распределением Лифшица–Слёзова [82 – 85]:

$$N(r) = \frac{2N_0}{r_{cp}} \cdot P(u), \qquad (3.1)$$

где N_0 – концентрация островков, $u = \frac{r}{r_{cp}}$;

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{\frac{5}{3}}} \cdot \frac{u^2 \cdot \exp[-1/(1-u \cdot 2/3)]}{(u+3)^{\frac{7}{3}} \cdot (3/2-u)^{\frac{11}{3}}}, & u < 3/2\\ 0, & u \ge 3/2 \end{cases}$$

В таблице 3.1 приведены результаты анализа структурных характеристик наноостровковых образований. В расчётах была принята полусферическая аппроксимация формы островков.

Здесь следует отметить, что пересчёт объёма материала, который содержится в островковых структурах, на всю площадь образца даёт эквивалентную толщину покрытия намного меньше, чем первичная толщина металлической плёнки до отжига (см. табл. 3.1). Так в случае образца, который отжигался на протяжении трёх часов, на образование островков было затрачено лишь порядка 25% материала плёнки, при том, что покрытие стало полностью наногранулированным. Остальная часть материала плёнки преимущественно диффундировала в подложку с образованием слоя силицида палладия [91 - 93].

Таблица 3.1 – Параметры островковых наноструктур, полученных методом ТАГ плёнки Pd с $h_{eff} = 2$ нм на Si подложке (по результатам РЭМ).

| Время | Диаметр | Максимум | Количество | Эквивалент |
|---------|-----------------|----------------|------------------|-------------|
| отжига, | островков, нм | распределения, | островков на | эффективной |
| МИН | | HM | мкм ² | толщины, нм |
| 60 | 30 - 85 | 69,5 | 4,5 | 0,283 |
| 120 | 30 - 85 | 68,2 | 6,85 | 0,474 |
| 180 | 30 - 85 | 67,4 | 8,15 | 0,556 |
| | (отдельные 100) | | | |

На рис. 3.5 представлены РЭМ-снимки (Supra 40 WDS Zeiss) морфологии поверхности плёнки Pd с эффективной толщиной 1 нм на Si подложке после вакуумного отжига.

Как видно из представленных рисунков уже после одночасового отжига (рис. 3.5-б) наблюдается полное отсутствие металлического покрытия, в том числе и островковых структур, о чём свидетельствует наличие рельефа полировки кремния. Такую же морфологию поверхности имеют образцы которые отжигались в течение двух (рис. 3.5-в) и трёх (рис. 3.5-г) часов. При этом, исходная поверхностная

морфология плёнки (до отжига) имела вид как показано на рис. 3.5-а. Таким образом, можно сделать предположение, что вся металлическая плёнка в результате отжига диффундировала в подложку с образованием приповерхностного слоя силицида палладия [86 – 88].



Рис. 3.5 – Морфология поверхности (РЭМ, Supra 40 WDS Zeiss) наноструктурированных Pd плёнок с $h_{eff} = 1$ нм на Si после вакуумного отжига при $T = 450^{\circ}$ C в течение времени: а – до отжига; б – 60 мин.; в – 120 мин.; г – 180 мин.

Таким образом, на основании экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что при формировании наноостровковой структуры плёнки методом ТАГ решающую роль играют диффузионные процессы. При этом диффузия происходит не только в объёме и на поверхности плёнки, но и на интерфейсе плёнка–подложка. В связи с этим особый интерес представляет изучение указанных процессов и порождающих их факторов. 3.2 Диффузионная модель образования наноразмерных структур при термоактивированной грануляции сверхтонких плёнок.

3.2.1 Механические напряжения на интерфейсе «плёнка-подложка».

Рассмотрим детальнее процессы, которые происходят в системе плёнкаподложка, при вакуумном отжиге. При нагревании в результате различий между коэффициентами теплового расширения материалов плёнки и подложки на их интерфейсе возникает механическое напряжение [89 – 92]. Если при этом толщина подложки H, а толщина плёнки h, то для плёнок нанометровой толщины (H>>h) можно напряжением подложки пренебречь, то есть считать её недеформируемой. Пусть материалы плёнки и подложки имеют коэффициенты линейного расширения α_1 и α_2 соответственно, тогда при изменении температуры такой гетероструктуры на величину ΔT соответствующие изменения длины плёнки и подложки:

$$\Delta l_1 = l_0 \alpha_1 \Delta T,$$

$$\Delta l_2 = l_0 \alpha_2 \Delta T,$$
(3.2)

где *l*₀ – линейный размер образца до нагрева.

Поскольку подложка не деформируется и длина образца одинакова как для подложки, так и для плёнки, то плёнка окажется деформированной на величину:

$$\Delta l = l_0 \alpha_1 \Delta T - l_0 \alpha_2 \Delta T = l_0 \Delta T (\alpha_1 - \alpha_2)$$
(3.3)

В рамках закона Гука с учётом (3.2) и (3.3) напряжение, которое возникает в плёнке при её упругой деформации, может быть рассчитано по формуле:

$$\sigma = -E\varepsilon = -E\frac{\Delta l}{l_0 + \Delta l_1} = -E\frac{l_0\Delta T(\alpha_1 - \alpha_2)}{l_0 + l_0\alpha_1\Delta T} = -E\frac{\alpha_1\Delta T - \alpha_2\Delta T}{\alpha_1\Delta T + 1}$$
(3.4)

где *Е* – модуль Юнга материала плёнки, *є* – относительное удлинение.

Следует отметить, что данное выражение справедливо лишь для упругих деформаций плёнки, то есть до тех пор, пока напряжение в плёнке не превысит предел пропорциональности растягивания материала σ_0 . Однако он позволяет провести расчёт

температуры отжига до которой плёнка испытывает лишь упругие деформации (минимальной температуры отжига). Преобразуя (3.4) несложно показать, что такая температура:

$$\Delta T = \frac{\sigma_0}{E \left[\alpha_2 - \alpha_1 \left(1 - \frac{\sigma_0}{E} \right) \right]}$$
(3.5)

Если между подложкой и плёнкой отсутствует химическая связь, то формулы (3.4) и (3.5) требуют уточнения с учётом напряжений σ_s , которые создаются поверхностным натяжением на интерфейсе плёнка–подложка [97]:

$$\Delta T = \frac{\sigma_0 + \sigma_s}{E \left[\alpha_2 - \alpha_1 \left(1 - \frac{\sigma_0 + \sigma_s}{E} \right) \right]}$$
(3.6)

Рассмотрим пример. В случае плёнки палладия (Pd) на поверхности кремния (Si) имеем следующее. Коэффициент линейного расширения кремния $\alpha_{Si} = 2,33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, палладия $\alpha_{Pd} = 11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, модуль Юнга палладия $E_{Pd} = 117 \cdot 10^9 \text{ H/m}^2$, предел текучести палладия $\sigma_{0Si} = 5 \cdot 10^7 \text{ H/m}^2$, максимальное относительное удлинение палладия $\varepsilon_{Pd} \approx 0,25$. Тогда для минимальной температуры отжига имеем $\Delta T_{min} = 45 \text{ K. C}$ учётом (3.4) для относительного удлинения получим:

$$\mathcal{E}(\Delta T) = \frac{\alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T}{\alpha_1 \Delta T + 1}$$
(3.7)

Так при изменении температуры образца на $\Delta T = 1500$ К относительно комнатной (что близко к температуре плавления палладия) имеем относительное удлинение $\varepsilon = 0,014$, то есть $\varepsilon << \varepsilon_n$.

Таким образом, можно сделать вывод, что на всём диапазоне возможных температур отжига плёнка палладия находится в области текучести материала. Следовательно, при нагревании образцов с конечной скоростью напряжения в плёнке будут релаксировать с образованием большого количества равновесных точечных и линейных дефектов. 3.2.2 Влияние взаимодиффузии на интерфейсе «плёнка-подложка» на формирование островковой структуры покрытия.

Кроме взаимной деформации плёнки и подложки в результате диффузии на интерфейсе плёнка-подложка будет происходить взаимное перемешивание слоёв двух материалов [86 – 88, 93, 94]. Этот процесс можно описать уравнением диффузии для одномерного случая:

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) \right), \tag{3.8}$$

где *C*(*x*,*t*) – концентрация частиц, *D^x* – коэффициент диффузии. Преобразуем выражение (3.8) к виду:

$$D_{x}\frac{\partial}{\partial x}C(x,t) = -\int \frac{\partial}{\partial t}C(x,t)dx = -\frac{\partial}{\partial t}(N(x,t) + C_{0}) = -\frac{\partial}{\partial t}N(x,t)$$
(3.9)

где $N(x,t) = \int C(x,t) dx$ – количество частиц, которое переносится в результате диффузии через единичную площадку в направлении *x*.

Обозначим через $\varphi = \frac{\partial N}{\partial t}$ скорость переноса частиц (поток), тогда уравнение

диффузии (3.8) преобразуется к виду первого закона Фика:

$$\varphi = -D_x \frac{\partial C}{\partial x},\tag{3.10}$$

где $\frac{\partial C}{\partial x}$ – градиент концентрации в направлении *x*.

Коэффициент диффузии *D_x* описывается известным уравнением Аррениуса [31]:

$$D_x = D_{0x} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),\tag{3.11}$$

где *E*_{*a*} – энергия активации диффузии.

Предэкспоненциальный множитель D_{0x} равняется коэффициенту диффузии при $E_a = 0$ и может быть представлен в виде [30]:

$$D_{0x} = va^2, \tag{3.12}$$

где *v* – средняя частота тепловых колебаний (число столкновений с потенциальным барьером *E_a*), *a* – межатомное расстояние.

Рассмотрим упрощённую модель, для которой коэффициент диффузии D_x есть величина постоянная, а параметры решёток диффундирующих материалов равны, то есть поток пропорционален градиенту концентрации. Проведём пошаговый анализ динамики массопереноса при образовании диффузионного слоя на интерфейсе плёнка– подложка (рис. 3.6).

В начальный момент времени $t_0 = 0$ (рис. 3.6-а), градиент $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C}{a}$. Тогда уравнение (3.10) принимает вид $\varphi_0 = -D_x \frac{C}{a}$.

Через время t_1 (рис. 3.6-б) один атомный слой материала плёнки «перемешается» с одним атомным слоем материала подложки, образуя двухатомный диффузионный слой. Расстояние от чистого материала плёнки до чистого материала подложки становится 3a, градиент $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C}{3a}$. Поток диффундирующих частиц $\varphi_1 = -D_x \frac{C}{3a} = \frac{\varphi_0}{3}$.

Соответственно время взаимодиффузии ещё двух атомных слоёв плёнки и подложки $t_2 = \frac{\varphi_0}{\varphi_1} t_1 = 3t_1$ (рис. 3.6-в). Теперь расстояние от чистого материала плёнки

до чистого материала подложки 5*a* (диффузионный слой – четыре атомных слоя), градиент $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C}{5a}$, а поток диффундирующих частиц $\varphi_2 = -D_x \frac{C}{5a} = \frac{\varphi_0}{5}$.

Аналогично для перемешивания третьего слоя (рис. 3.6-г) имеем:

время
$$t_3 = \frac{\varphi_0}{\varphi_2} t_1 = 5t_1$$
, градиент $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C}{7a}$, поток $\varphi_3 = -D_x \frac{C}{7a} = \frac{\varphi_0}{7}$



Рис.3.6 – Пошаговая модель динамики массопереноса при образовании диффузионного слоя на интерфейсе плёнка-подложка.

Обобщая можно записать:

1. При взаимодиффузии *п* слоёв плёнки и подложки, поток частиц:

$$\varphi_n = -D_x \frac{C}{(2n+1)a} = \frac{\varphi_0}{(2n+1)}$$
(3.13)

2. Время, за которое продиффундируют *n* слоёв:

$$t = \sum_{n} t_{n} = \sum_{n} (2n-1)t_{1} = n^{2}t_{1}$$
(3.14)

Графическое отображение формул (3.13) и (3.14) представлено на рис. 3.7.

Как видно из уравнений и рисунка поток диффундирующих частиц при «перемешивании» *n* атомных слоёв плёнки с материалом подложки спадает по

гиперболическому закону. А полное время диффузии *t*(*n*) увеличивается по квадратичной зависимости.



Рис. 3.7 – Относительные изменения потока диффундирующих частиц (а) и полного времени диффузии (б) при взаимодиффузии *n* атомных слоёв материалов плёнки и подложки.

На основании рассмотренной теории находит логическое объяснение экспериментальный результат об отсутствии металлического покрытия после отжига плёнки Pd толщиной 1 нм. Действительно, если учесть, что плёнка толщиной порядка 2 нм полностью диффундировала в подложку меньше чем за 3 часа (см. рис. 3.4), то согласно (3.13) плёнка толщиной в 1 нм должна полностью диффундировать в подложку менее чем за 45 минут, что мы и наблюдаем на практике. При этом образования островков не наблюдается из-за сверхмалой толщины исходной плёнки и ее хорошей адгезии к подложке.

3.2.3 Кинетика образования наноостровков в результате поверхностной самодиффузии.

Теперь образования островковых рассмотрим механизм структур на поверхности металлической плёнки в процессе её отжига. Допустим, что температура отжига значительно меньше температуры плавления плёнки (как в нашем эксперименте). В этом случае единственным механизмом образования скоплений атомов (островков) на поверхности сплошной плёнки является механизм поверхностного массопереноса или поверхностной самодиффузии [95]. При таком процессе атом, который диффундирует по поверхности, осуществляет переходы из «занятого» узла кристаллической решётки в «свободный». То есть при поверхностной самодиффузии градиент концентрации всегда квазипостоянен $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C}{a}$. Поток в этом случае определяется лишь изменением коэффициента диффузии. То есть при стационарном тепловом режиме отжига, согласно (3.11) и (3.12), на скорость массопереноса будут влиять лишь значение энергии активации процесса и величина межатомного расстояния.

Рассмотрим атомную модель поверхностной самодиффузии на примере поверхности плёнки с ГЦК структурой, характерной для многих металлов (рис. 3.8). Особенностью данной модели является учёт количества связей образуемых атомом в объёме кристалла и на его поверхности, которые определяются соответствующими координационными числами.

На рис. 3.8-а приведена кристаллическая структура поверхности пленки в плоскости (100) ГЦК решетки. Чёрным цветом выделен произвольный поверхностный атом, для которого определены связи с ближайшими соседями (чёрные жирные) и связи с длиной параметра решётки (серые жирные). Координационное число поверхностного атома z = 8, число связей с длиной параметра решётки x = 5.

На рис. 3.8-б показано, что размещение атома над плоскостью поверхности (100) приводит к образованию четырёх связей с ближайшими соседями и одной связи с длиной параметра решётки. Анализируя возможные направления диффузии можно прийти к выводу, что элементарные перемещения диффундирующего атома (из одного узла в соседний) происходят вдоль направлений {110} и {110}.

Структура поверхности в плоскости (110) представлена на рис. 3.8-в. Координационное число поверхностного атома в данном случае z = 7, число связей с длиной параметра решётки x = 4. Размещение диффундирующего атома над поверхностью типа (110) (рис. 3.8-г) предусматривает наличие у него 5 связей с ближайшими соседями и 2 связи с длиной параметра решётки. Как видно из рисунка, диффузионное перемещение атома по поверхности (110) возможно в двух направлениях с разной вероятностью диффузионных переходов. Первое направление диффузии (менее вероятное) совпадает с направлением {OO1} второе (более вероятное)

 $-\{1\overline{1}0\}$.




B



A e

Рис. 3.8 – Структура поверхности ГЦК решётки в плоскости: (100) – а, б; (110) – в, г; (111) – д, е. Обозначены связи атома, который находится «в» и «над» плоскостью поверхности (чёрным жирным – связи с ближайшими соседями, серым жирным – связи с длиной параметра решётки).

Отличие в вероятностях переходов связано с отличием расстояния между поверхностными атомами и числом связей, которые разрываются. Так, в атомных рядах, перпендикулярных направлению {OO1} расстояние между атомами равняется расстоянию между ближайшими соседями *a*, а в рядах перпендикулярных {1 T 0} – параметру кубической решетки $a\sqrt{2}$. Тогда, согласно (3.12), предэкспоненциальный множитель, который определяет коэффициент диффузии будет равняться: для направления {OO1} $D_{0{01}} = va^2$, а для {1 T 0} $D_{0{10}} = 2va^2 = 2D_{0{001}}$.

На рис. 3.8-д показана структура поверхности в плоскости (111). Как известно плоскость (111) является наиболее плотноупакованной, а координационное число поверхностного атома z = 9, кроме того атом образует 3 связи с длиной параметра решётки. На рис. 3.8-е показаны возможные размещения атома над поверхностью (111). Приведены два варианта, которые отвечают ГЦК и гексагональной плотнейшей (ГП) упаковке. В обоих случаях координационные числа совпадают (z = 3). Отличие составляет лишь количество связей с длиной параметра решётки (для ГЦК упаковки x = 3, для ГП упаковки x = 4). Возможные направления диффузии атома над поверхностью (111) в ГЦК структуре совпадают с направлениями {11T} {121} и {211}. При этом переход диффундирующего атома в соседний узел будет всегда сопровождаться изменением типа упаковки.

Проведём оценку значений энергии связи поверхностного атома и энергии активации поверхностной самодиффузии для разных поверхностей ГЦК структуры.

Согласно атомной модели энергия взаимодействия атома с кристаллом пропорциональна числу образуемых им связей с соседними атомами. При этом нужно учитывать связи, как с ближайшими соседями, так и связи с длиной параметра решётки. Если координационное число атома в кристалле z_0 , число связей с длиной параметра решетки x_0 , а энергия связи на один атом E_0 , можно записать:

$$E_{0} = z_{0} \cdot E_{z} + x_{0} \cdot E_{x} = E_{z} (z_{0} + kx_{0}), \qquad (3.15)$$

где E_z – энергия связи с ближайшим соседом, E_x – энергия связи с длиной параметра решётки, $k = E_x / E_z$.

Как было показано выше, для ГЦК упаковки параметр решётки в $\sqrt{2}$ раз больше межатомного расстояния, тогда если представить энергию межатомного взаимодействия в виде потенциала Леннарда–Джонса [30], то $k \approx 0.23$. Для

поверхностного атома, который имеет координационное число *z* и число связей с длиной параметра решётки *x*, энергия связи будет:

$$E_{s} = E_{z}(z + 0.23x) \tag{3.16}$$

На примере палладия (Pd), для которого энергия связи атома в кристалле составляет 3.936 эВ [18, 30], $z_0 = 12$, $x_0 = 6$, имеем $E_z = 0,294$ эВ. Результаты расчётов E_s приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Энергия связи *E*_s поверхностного атома для разных поверхностей ГЦК решётки палладия (Pd).

| Плоскость | Атом «в» плоскости | | | Атом «над» плоскостью | | |
|-----------|--------------------|---|------------|-----------------------|------------|------------------|
| типа | z | x | E_s , eB | Z | x | E_s , eB |
| (100) | 8 | 5 | 2.690 | 4 | 1 | 1.244 |
| (110) | 7 | 4 | 2.328 | 5 | 2 | 1.605 |
| (111) | 9 | 3 | 2.849 | 3 | $3(4)^{*}$ | $1.085(1.152)^*$ |

* В скобках указано значение для ГП упаковки.

Таким образом, появление атомов, которые свободно диффундируют по поверхности плёнки, происходит в результате их выхода из поверхности или объёма, где они занимают узлы кристаллической решётки (механизм Шоттки). Как было показано (рис. 3.8), при поверхностной самодиффузии атомов переходы из одного узла в другой не сопровождаются затратами энергии (z и x остаются постоянными). Ограничение в движении создаёт лишь наличие периодического потенциального барьера (энергии активации диффузии E_a), величина которого определяется числом связей с ближайшими соседями z_{db} и с длиной параметра решётки x_{db} , которые разрываются (табл. 3.3). Для сравнения в таблице приведены данные модельных расчетов из работы [96].

Таблица 3.3 – Энергия активации поверхностной самодиффузии для разных поверхностей ГЦК решётки палладия (Pd)

| Поверхность типа | | Zdb | χ_{db} | <i>Е</i> _{<i>a</i>} , эВ | Данные работы [96] |
|------------------|--------------------|-----|-------------|-----------------------------------|--------------------|
| _ | | | | | E_a , эВ |
| (100) | | 2 | 1 | 0.656 | 0.15, 0.71, 0.74 |
| (110) | Направление {001} | 3 | 2 | 1.017 | _ |
| | Направление {1 Т0} | 3 | 1 | 0.95 | _ |
| (111) | Упаковка ГЦК | 1 | 2 | 0.429 | 0.1, 0.031, 0.059 |
| | Упаковка ГП | 1 | 3 | 0.497 | _ |

Из вышесказанного видно, что атом, который диффундирует по поверхности, связан с ней относительно слабыми связями и способен перемещаться, преодолевая потенциальный барьер E_a за счёт собственной тепловой энергии. С учётом описанных свойств, состояние таких диффундирующих атомов можно рассматривать как «квазижидкое». При этом напряжение, которое возникает за счёт уменьшения координационного числа атомов в поверхностном «квазижидком» слое, приводит к образованию сил подобных силам поверхностного натяжения в жидкостях. Таким образом, система самостоятельно стремится к релаксации с понижением полной энергии поверхности, то есть свободно диффундирующие атомы будут образовывать объёмные скопления (островки). Подобный механизм образования островковых структур весьма схож с механизмом роста плёнок «Странского–Крастанова» [26 – 28].

Рассмотрим кинетику образования островковых структур [18]. Начальный этап образования островка заключается в формировании стабильного зародыша сверхкритических размеров. В результате роста островка вокруг него образуется, так называемая, зона захвата диффундирующих атомов, радиус которой:

$$R \approx \sqrt{D \cdot \tau},\tag{3.17}$$

где *D* – коэффициент поверхностной самодиффузии, *τ* – среднее время пребывания диффундирующего атома на поверхности.

Тогда степень заполнения поверхности можно описать выражением:

$$F(t) = N(t)D\tau, \qquad (3.18)$$

где *N*(*t*) – среднее число сверхкритических зародышей на единицу площади поверхности, *t* – время отжига.

Дальнейшее образование новых зародышей возможно лишь на поверхности, которая не принадлежит к зонам захвата. Скорость изменения числа зародышей на единичной площади поверхности можно описать выражением:

$$\frac{d}{dt}N(t) = I \cdot [1 - F(t)], \qquad (3.19)$$

где *I* – скорость образования сверхкритических зародышей.

Из (3.18) и (3.19) получим, что степень заполнения поверхности:

$$F(t) = 1 - \exp(-ID\tau \cdot t) \tag{3.20}$$

Соответственно количество зародышей на единицу площади:

$$N(t) = \frac{F(t)}{D\tau} = \frac{1}{D\tau} [1 - \exp(-ID\tau \cdot t)]$$
(3.21)

На основании описанной кинетики образования наноостровковых покрытий в результате отжига сверхтонких «сплошных» плёнок можно провести анализ результатов РЭМ-исследований морфологии поверхности Pd плёнок толщиной 1 и 2 нм на Si подложке представленных в подразделе 3.1.

На рис. 3.9 приведено графическое отображение результатов анализа снимков РЭМ (см. табл. 3.1).



Рис. 3.9 – Зависимости от времени отжига t среднего числа островков (а) и скорости изменения числа островков (б) на единичной площади поверхности пленок Pd (точки на графике – экспериментальные данные, сплошные кривые – теоретическая аппроксимация).

Точки на графике соответствуют экспериментальным данным, сплошные кривые – теоретический расчёт на основании (3.19) и (3.21). Как видно полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теорией.

На основании полученных данных можно определить следующие параметры ТАГ, обусловленной самодиффузией атомов Pd: скорость образования сверхкритических зародышей I = 5,97 мкм⁻²час⁻¹, радиус зоны захвата островка r = 0.32 мкм, максимальная возможная концентрация островков на поверхности $N_{max} = 9,8$ мкм⁻².

Таким образом, показано, что при формировании островковых наноструктур методом термоактивированой грануляции сплошных сверхтонких плёнок основным механизмом структурных преобразований является поверхностная самодиффузия. Возникновение равновесных точечных и линейных дефектов, обусловленных релаксацией термоупругих напряжений, могут способствовать ускорению процессов самодиффузии. Экспериментально и теоретически показано, что помимо диффузионных процессов на поверхности и в объёме плёнки происходит термоактивированная диффузия материала на интерфейсе плёнка–подложка, что приводит к образованию на нем двухкомпонентного переходного слоя.

3.3 Морфология и элементный состав сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий полученных методом «тонкой заслонки».

Для синтеза образцов наноостровковых покрытий с использованием метода «тонкой заслонки» металл осаждался на подложку методом термического испарения исходного материала в вакууме (8±0.5) 10⁻⁵ Торр. Напыление выполнялось на установке ВУП-5М с использованием многофункционального предметного столика (см. подраздел 2.1). Параметры градиента толщины плёнки подбирались таким образом, чтоб в самой толстой части получилось сплошное покрытие, при этом толщина самой тонкой части покрытия стремилась к нулю, а структура покрытия становилась островковой.

В качестве подложек использованы полированные пластины монокремния «электронного» качества с ориентацией поверхности (111) толщиной 400±20 мкм марки КДБ-80. Осаждение осуществлялось на прогретые подложки ($T_{sub} = 150^{\circ}$ С). Перед напылением подложки были выдержаны в течение 10 минут в водном 5%растворе плавиковой кислоты (HF) и промыты деионизированной водой для снятия окисного слоя. В качестве напыляемых металлов были использованы титан (Ti) и палладий (Pd).

После напыления был исследован химический состав полученных покрытий методом Оже-электронного анализа. Анализ проводился на «сплошном» участке плёнки (рис. 3.10).

Анализ Оже-спектров показал, что для Ті (рис. 3.10-а) в составе плёнки кроме атомов основного металла было выявлено наличие пиков кислорода (О), углерода (С) и слабые пики вольфрама (материал испарителя). Для плёнки палладия (рис. 3.10-б) в Оже-спектре дополнительно наблюдается небольшой пик кремния (Si- подложка), пик углерода (272 эВ) в явном виде не наблюдается, поскольку он сливается с пиком палладия (279 эВ), но по искажению формы последнего можно сделать вывод о незначительном содержании углерода. Примечательным является то, что в составе плёнки палладия практически отсутствует пик кислорода.



Рис. 3.10 – Оже-спектры плёнок («сплошной» участок): а – титан на кремнии, б – палладий на кремнии.

Для исследования поверхностной морфологии плёнки в зоне «полутени» были проведены РЭМ-исследования образцов (Supra 40 WDS Zeiss). На рис. 3.11 приведены снимки плёнки Pd в разных участках градиента эффективной толщины. Исследования проводились с постоянным шагом вдоль градиента h_{eff} от сплошной плёнки к чистой подложке.



Рис. 3.11 – Морфология поверхности наноостровковой Pd плёнки полученной методом «тонкой заслонки» (PЭM, Supra 40 WDS Zeiss): а – сплошная плёнка; б, в, г, д – разные участки зоны «полутени»; е – чистая Si подложка.

На рис. 3.11-а приведен снимок сплошного участка плёнки палладия. Рисунки 3.11-б,в,г,д демонстрируют изменение структуры покрытия вдоль градиента h_{eff} в области зоны «полутени». Так на рис. 3.11-б показана структура поверхности плёнки которая характерна для плёнки на завершающем этапе формирования сплошного покрытия, когда островки начинают образовывать скопление и срастаться между собой. Рис. 3.11-в демонстрирует «червячную» структуру покрытия образованную протяжёнными скоплениями островков. На данном участке плёнки геометрические размеры образованных структур составляют около 70–110 нм в ширину и от 170 нм до 1 мкм в длину. На снимке видно, что на поверхности находятся как одиночные

островки, так и формирования из двух, трёх (до десятка) островков. На рис. 3.11-г,д представлена островковая структура плёнки Pd различной конфигурации на Si подложке. Геометрическую форму наноостровков можно аппроксимировать как круговую (объёмная форма островков не известна) диаметром 20–100 нм. Для наглядности на рис. 3.11-е приведено изображение участка чистой Si подложки.

Полученные таким образом результаты напрямую подтверждают возможность создания градиентных и наноостровковых покрытий с помощью метода «тонкой заслонки». Кроме того, полученные результаты являются прямым экспериментальным подтверждением островковой теории роста тонких плёнок [18].

Особого изучения заслуживает вопрос о пространственной форме наноостровков. РЭМ-исследования не позволяют получить подобные данные, поэтому были проведены ACM-исследования (NTEGRA Prima NT-MDT) морфологии поверхности наноостровковой плёнки Au нанесённой на поверхность гадолинийгаллиевого граната (GGG).

На рис. 3.12 представлены АСМ-снимки и 3D-диаграммы рельефа поверхности двух участков зоны «полутени» с различной эффективной толщиной $h_{eff} = 10$ нм (рис. 3.12-а,в) и $h_{eff} = 1$ нм (рис. 3.12-б,г). На рис. 3.12-б показаны отрезки сечений профиля островков. Соответствующие им диаграммы профиля представлены на рис. 3.13. Для наглядности и удобства восприятия формы островков, масштаб осей выбран одинаковым.



Рис. 3.12 – АСМ-снимки (NTEGRA Prima NT-MDT) рельефа поверхности наноостровковой плёнки Au на подложке GGG полученной методом «тонкой заслонки»: а – *h*_{eff} = 10 нм; б – *h*_{eff} = 1 нм; в – 3D-диаграмма рисунка (а); г – 3D-диаграмма рисунка (б)



Рис. 3.13 – Диаграммы сечений поперечного профиля островков (ACM, NTEGRA Prima NT-MDT)

В таблице 3.4 представлены результаты анализа диаграмм профиля островков показанных на рис. 3.13. Как видно из представленных данных, форма островков может

быть аппроксимирована полуэллипсоидом вращения (структура типа «блин») с аспектным соотношением близким к 0,11 (отношение высоты островка к его диаметру).

Таблица 3.4 – Параметры наноостровков полученные методом исследования сечений (рис. 3.13)

| № островка | Диаметр | Высота | Аспектное | Среднее |
|------------|----------------|------------------------|-------------|-------------|
| | островка x, нм | островка <i>z</i> , нм | соотношение | аспектное |
| | | | z / x | соотношение |
| 1 | 152 | 17,1 | 0,11 | |
| 2 | 94 | 11,7 | 0,12 | 0,11 |
| 3 | 76 | 7,1 | 0,09 | |

3.4 Морфология наноостровковых металлических плёнок полученных при совместном использовании методов «тонкой заслонки» и термоактивированной грануляции.

Наиболее интересным с практической точки зрения является совместное использование методов «тонкой заслонки» и ТАГ. Это позволяет получать на одном образце в едином технологическом цикле градиентное покрытие, которое за тем дополнительно гранулируется с помощью отжига. Такая методика весьма эффективна при проведении исследований влияния размерных факторов на физические свойства наноостровковых покрытий.

Так на рис. 3.14 показаны результаты РЭМ-иследований (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности островковой плёнки Си, осаждённой на стеклянную подложку (SiO₂). Напыление плёнки осуществлялось резистивным методом на установке ВУП-15 при давлении остаточных газов не более 1·10⁻⁵ Торр. После напыления плёнка отжигалась в вакууме при температуре 200°С в течении 30 мин.

Анализ морфологии проводился в различных участках зоны «полутени» вдоль градиента эффективной толщины h_{eff} с постоянным шагом $\Delta l = 1$ мм. На вставках показаны результаты программной 3D-реконструкции рельефа выбранного участка поверхности образца, под снимками приведены гистограммы распределения островков по размерам (диаметрам d).



Рис. 3.14 – РЭМ-снимки (РЭМ-106 SELMI) наноостровковой градиентной плёнки Си после вакуумного отжига *T* = 200°С, τ = 30 мин (на вставках показаны результаты программной 3D-реконструкции рельефа, под снимками – распределение островков по размерам). Исследование проводились вдоль градиента *h_{eff}* с шагом 1 мм (а−е – различные участки зоны «полутени»).

Ввиду случайности процессов диффузии и роста наноостровков во всех направлениях, распределение островков по размерам может быть аппроксимировано распределением Релея:

$$N(d) = C \cdot \frac{d}{d_0^2} \cdot \exp\left[-\frac{d^2}{2d_0^2}\right], \qquad (3.22)$$

где *С* – некоторая константа, *d*₀ – ордината максимума распределения (наиболее вероятный диаметр).

Как видно из представленных снимков с уменьшением эффективной толщины покрытия параметры морфологии островковой структуры существенно меняются. Так на рис. 3.14-а показан участок полутени с максимальной эффективной толщиной h_{eff} . На снимке различимы отдельные дискретные наночастицы металла полусферической формы с размерами 100–600 нм (максимум распределения соответствует d = 180 нм), а так же островки сложной формы и скопления сросшихся островков протяжённостью вплоть до 1 мкм. Плёнка является полностью наноструктурированной, о чём свидетельствует видимый рельеф полировки подложки. Отметим, что островки формируются преимущественно на дефектах полировки, что косвенно подтверждает диффузионный механизм наноструктурирования покрытия.

По мере уменьшения h_{eff} (рис. 3.14-б,в,г,д,е) наблюдается уменьшение концентрации островков на поверхности и их размеров, максимум распределения наночастиц смещается в сторону уменьшения *d*. В табл. 3.5 приведены данные анализа морфологии поверхности наноостровковых плёнок Cu, полученных при анализе различных участков зоны «полутени».

| | - / | | | | |
|--------------|---|---|--|---|--|
| № рисунка | Размеры островков ¹ , нм | Расчётный максимум распределения ² по <i>d</i> , нм | Расчётная ширина на полувысоте распределения ² , нм | Концентрация островков, мкм ⁻² | Расчетная эффективная толщина ³ <i>h_{eff},</i> нм |
| 3.12-а | 100-1000 | 180 | 275 | 3.74 | 29.8 |
| 3.12-б | 100-600 | 180 | 275 | 3.41 | 20.3 |
| 3.12-в | 100-500 | 165 | 235 | 3.26 | 10.8 |
| 3.12-г | 100-400 | 130 | 190 | 3.11 | 5.6 |
| 3.12-д | 100-400 | 70 | 110 | 2.82 | 1.8 |
| 3.12-е | 100-300 | 65 | 95 | 2.13 | 1.1 |

Таблица 3.5 – Параметры морфологии поверхности наноостровковой плёнки Си (по данным рис. 3.14).

¹Нижний предел определяется разрешающей способностью прибора РЭМ-106;

²Аппроксимация на основании уравнения (6);

³Объём материала заключенного в островках на единичной поверхности.

Для получения данных о пространственной форме наноостровков получаемых методом «тонкой заслонки» с последующей ТАГ были проведены АСМ-исследования

(NTEGRA Prima NT-MDT) морфологии поверхности наноостровковой плёнки Au нанесённой на поверхность галлий-гадолиниевого граната (GGG). После нанесения плёнка гранулировалась посредством отжига на воздухе при температуре 950°C в течение 10 мин.

На рис. 3.15 представлены АСМ-исследования рельефа поверхности плёнки Au на участках зоны полутени с $h_{eff} = 9,1$ нм (рис. 3.15-а) и $h_{eff} = 4,6$ нм (рис. 3.15-б). На рис. 3.15-в показана 3D-диаграмма рельефа поверхности плёнки с $h_{eff} = 9,1$ нм.



Рис. 3.15 – АСМ-снимки (NTEGRA Prima NT-MDT) рельефа поверхности наноостровковой плёнки Au полученной методом «тонкой заслонки» с последующим отжигом при $T = 950^{\circ}$ С, $\tau = 10$ мин: а – $h_{eff} = 9,1$ нм, б – $h_{eff} = 4,6$ нм, в – 3D-диаграмма рисунка (а)

Как видно из представленной 3D-диаграммы островки имеют форму объёмных полуэллипсоидов высотой примерно до 250 нм. Более подробно форму островков можно исследовать на основании анализа сечений отдельных островков различного

размера. Ha рис. 3.15-a показаны линии сечений отдельных островков. Соответствующие диаграммы сечений показаны на рис. 3.16. Как видно ИЗ представленных диаграмм островки объёмную форму имеют близкую К полуэллипсоиду вращения со средним аспектным соотношением z / x равным 0,5 (табл. 3.6). Таким образом, при анализе морфологии поверхности форму наноостровков полученных методом отжига можно аппроксимировать в виде «полукапель» (полусфер вращения) с высокой долей достоверности.



Рис. 3.16 – Диаграммы сечений поперечного профиля островков (ACM, NTEGRA Prima NT-MDT)

Таблица 3.6 – Параметры наноостровков полученные методом исследования сечений (рис. 3.16)

| № островка | Диаметр | Диаметр Высота Аспектное | | Среднее |
|------------|----------------|--------------------------|-------------|-------------|
| | островка x, нм | островка z, нм | соотношение | аспектное |
| | | | z / x | соотношение |
| 1 | 400 | 234 | 0,58 | |
| 2 | 360 | 164 | 0,46 | 0.5 |
| 3 | 300 | 143 | 0,48 | 0,3 |
| 4 | 210 | 105 | 0,5 | |

Краткие выводы.

Исследования морфологии наноостровковых металлических плёнок, полученных методом термоактивированной грануляции сверхтонких покрытий, выявили корреляцию между параметрами отжига и структурными параметрами плёнки. Показано, что время отжига влияет на степень структурной декомпозиции (грануляции) плёнки, а температура отжига определяет размеры получаемых наноостровков.

При исследовании термоактивированной грануляции сверхтонких плёнок Pd на Si подложках было выявлено, что для плёнок с эффективной толщиной 20 нм образуется недискретная островковая структура, для плёнок с $h_{eff} = 2$ нм образуется дискретная островковая структура непосредственно на поверхности сплошной плёнки вплоть до полной декомпозиции покрытия, а для плёнок с $h_{eff} = 1$ нм островковая структура не образуется. Таким образом было показано, что формирование дискретной островковой структуры покрытия методом термоактивированной грануляции возможно лишь в определённом диапазоне эффективных толщин, причём существуют как максимальная так и минимальная h_{eff} при которых дискретная островковая структура не образуется. Так же было показано, что часть материала плёнки образует наноостровковую структуру покрытия, а часть покрытия диффундирует в подложку с образованием на интерфейсе плёнка–подложка двухкомпонентного переходного слоя.

Предложена модель формирования наноостровковой структуры покрытия посредством термоактивированных процессов объёмной и поверхностной диффузии. Показано, что кинетика формирования островков достаточно хорошо описывается классической диффузионной теорией островкового роста покрытий с учётом кристаллографических особенностей плёнок и процессов на интерфейсе «плёнка-подложка».

При исследовании элементного состава сверхтонких покрытий, полученных методом термического напыления в вакууме, было выявлено, что в Оже-спектрах помимо пиков основного материала плёнки присутствуют слабые пики материала тигля, материала подложки и атмосферных загрязнений (углерод). Так же было показано, что для плёнок благородных металлов в спектрах отсутствует пик кислорода, в то время как для химически активных металлов пик кислорода чётко выражен.

Получение наноостровковых покрытий методом «тонкой заслонки» показало, что в сверхтонких участках зоны геометрической «полутени» плёнка имеет дискретную островковую структуру. Исследования участков с различной h_{eff} дали возможность наблюдать плёнку практически на всех этапах её конденсации от зародышевой структуры до сплошного покрытия, что является прямым экспериментальным подтверждением островковой теории роста тонких плёнок.

Исследования пространственной морфологии (3D-рельефа) методами атомносиловой микроскопии показали, что структура и форма наноостровков, полученных методом «тонкой заслонки», может быть аппроксимирована в виде полуэллипсометров вращения (структура типа «блин»). Аспектное соотношение таких наноостровков составляет примерно 0,11.

Исследования морфологии поверхности наноостровковых плёнок полученных при совместном использовании методов «тонкой заслонки» и отжига (термоактивированной грануляции) показали возможность формирования островковой структуры покрытия в широком диапазоне h_{eff} . Исследования пространственной морфологии (3D-рельефа) методами атомно-силовой микроскопии показали, что в таком случае формируются наноостровки в виде полуэллипсоидов вращения (полукапли) с аспектным соотношением близким к 0,5.

Глава 4

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ И НАНООСТРОВКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

4.1 Электрофизические свойства контакта на интерфейсе «наноостровковая Pd плёнка – Si подложка».

Как уже было сказано выше, взаимодействие электронной подсистемы островковых плёнок с постоянным внешним электрическим полем приводит к возникновению дрейфового переноса зарядов (явление электропроводности) [30]. При этом практический интерес представляет рассмотрение особенностей проводимости как самих плёнок, так и свойств контакта на интерфейсе «плёнка – подложка». Контакт металлических плёнок с диэлектрическими подложками приводит к формированию на интерфейсе «плёнка-подложка» потенциального барьера, который препятствует проводимости. В случае полупроводниковой подложки возникает проводящий контакт, свойства которого определяются разницей работ выхода из металла и полупроводника. Если для полупроводника с электронной проводимостью (п-тип) работа выхода электрона меньше чем для металла, то электроны в приконтактной области будут перетекать из объёма полупроводника в металл. Так в области интерфейса возникнет контактная разность потенциалов, приводящая к формированию потенциального барьера (барьер Шоттки). Аналогичная ситуация происходит если работа выхода из акцепторного полупроводника (р-тип) больше работы выхода из металла. В иных случаях реализуется невыпрямляющий контакт [32, 97 – 104].

B были проведены исследования свойств данной работе контакта наноостровковых плёнок палладия (Pd) на подложках монокристаллического кремния (Si). Данная система была выбрана как наиболее часто используемая при производстве промышленных электронных полупроводниковых приборов (диоды Шоттки, тиристоры, сенсоры и т.д.) [1, 3, 4, 11, 19, 86 – 88].

Для изготовления образцов в качестве подложек были использованны пластины полупроводникового кремния марки КЕФ-0.35 «электронного» качества (Si подложка) толщиной 400±20 мкм полированные с обоих сторон (шероховатость поверхности <10 нм) с ориентацией поверхности (111). Подложки перед напылением обрабатывались в 10%-растворе плавиковой кислоты (HF) для снятия окисного слоя.

Плёнки палладия были синтезированы методом термического распыления из вольфрамового тигля на установке ВУП-5М. Контроль толщины получаемых плёнок осуществлялся объёмным методом полного испарения заданного количества вещества с учётом модели точечного испарителя [17]. Перед напылением подложки прогревались до температуры 300°C для удаления поверхностных загрязнений, а за тем охлаждались до 50°C.

Плёнки палладия с эффективной толщиной h_{eff} 1 и 2 нм наносились при одинаковых условиях на серии из 4-х образцов. Один образец из серии был контрольным (не отжигался), а остальные обоазцы подвергались термоактивированной грануляции в вакууме ~ (8±0.5) 10⁻⁵ Торр при температуре 450°C в течение 60, 120 и 180 мин соответственно.

Результаты РЭМ-исследования (Supra 40 WDS Zeiss) морфологии поверхности данных образцов представлены в подразделе 3.1 (рис. 3.4, 3.5). Параметры островковых образований представлены в таблице 3.1.

Исследования ВАХ осуществлялись на воздухе с использованием двузондовой системы измерения электрических характеристик наноструктурированных плёнок (рис. 2.5). Исходя из условия наноразмерности структур, которые образуются в результате отжига сплошных сверхтонких плёнок металла на полупроводниковых подложках [86], для измерения ВАХ было предложено использование двух разнородных контактов. Один в виде вольфрамового игольчатого зонда (стационарный верхний W зонд измерительной системы), а второй в виде алюминиевого прижимного тонкоплёночного контакта (Al плёнка) с гладкой поверхностью (рис. 2.6-б) [24].

Для проведения измерений ВАХ исследуемый образец размещался на ситалловой пластине и зажимался между тонкой полосой алюминия и вольфрамовым зондом. Параметры экспериментальной установки позволяют создавать на противоположных поверхностях исследуемого образца два контакта, один из которых (Al плёнка) имеет значительную площадь (~ 10^{-2} см²), а второй контакт (W зонд) имеет очень малую площадь (~ 10^{-6} см²) и потому может считаться точечным.

Измерения ВАХ проводились в трёх точках зондирования на поверхности образца, после чего результат усреднялся. Зондирование осуществлялось на обоих сторонах образца. При измерениях ВАХ положительным направлением считалось то, при котором на W зонд подавался отрицательный потенциал, а на Al плёнку – положительный.

Результаты исследования ВАХ образцов наноостровковых Pd плёнок с $h_{eff} = 2$ нм на Si подложке представлены на рис. 4.1. В легенде указано время отжига образца. Вид

вольт-амперных характеристик свидетельствует о наличии выпрямляющих контактов [32, 97 – 104]. Причём, угловой коэффициент наклона линейного участка прямой ветки ВАХ существенно зависит от времени отжига образца. Так при расположении вольфрамового зонда со стороны подложки (рис. 4.1-а) наблюдается спад проводимости образца при увеличении времени отжига, а при расположении зонда со стороны плёнки палладия (рис. 4.1-б) – наоборот, наблюдается рост проводимости при увеличении времени отжига. Результаты расчёта дифференциального сопротивления на линейных участках прямой ветки ВАХ представлены на рис. 4.2.



Рис. 4.1 – ВАХ образцов наноостровковых плёнок Pd/Si (*h*_{eff} = 2 нм): а – зондирование со стороны подложки, б – зондирование со стороны плёнки.



Рис. 4.2 – Зависимость дифференциального сопротивления линейного участка прямой ветви ВАХ образцов наноостровковых плёнок Pd/Si (*h_{eff}* = 2 нм) от времени отжига: а – зондирование со стороны подложки, б – зондирование со стороны плёнки.

Аналогичные исследования вольт-амперных характеристик образцов Pd плёнки с эффективной толщиной 1 нм на Si подложке представлены на рис. 4.3. В легенде указано время отжига образца.



Рис. 4.3 – ВАХ образцов наноостровковых плёнок Pd/Si (*h_{eff}* = 1 нм): а – зондирование со стороны подложки, б – зондирование со стороны плёнки.

Как видно из рис. 4.3, изменение времени отжига почти не влияет на угловой коэффициент наклона линейного участка прямой ветки ВАХ, однако вид ВАХ отожжённых образцов существенно отличается от аналогичной для неотожжённого образца.

На рис. 4.4 соответственно приведенны зависимости дифференциального сопротивления на линейных участках прямой ветки ВАХ для образца плёнки Pd с $h_{eff} = 1$ нм на Si положке.

Для анализа свойств контакта на интерфейсе «наноостровковая Pd плёнка – Si подложка» был проведен анализ свойств всех возможных контактов в измерительной системе. Для этого была построена эквивалентная схема сопротивлений (рис. 4.5).

На рисунке приняты следующие обозначения: R_W – сопротивление точечного контакта вольфрамового зонда с образцом, R_{Al} – контактное сопротивление алюминиевого прижимного тонкоплёночного контакта с образцом, R_{sample} – сопротивление образца наноостровковой Pd плёнки на Si подложке.

Следует отметить, что в зависимости от положения образца при проведении измерений либо W зонд, либо Al контакт непосредственно контактируют с плёнкой Pd. Такой контакт считаем омическим как контакт двух металлов. Поэтому практический

интерес представляют контакты системы измерения с чистой Si подложкой. Для исследования свойств таких контактов в систему дополнительно был добавлен третий зонд с высокоомным (~10⁷ Ом) вольтметром (на рис. 4.5 показан пунктиром).



Рис. 4.4 – Зависимость дифференциального сопротивления линейного участка прямой ветви ВАХ образцов плёнки Pd/Si (*h*_{eff} = 1 нм) от времени отжига:

а – зондирование со стороны подложки, б – зондирование со стороны плёнки.



Рис. 4.5 – Эквивалентная схема сопротивлений системы измерения ВАХ

На рис. 4.6 приведены результаты измерения падений напряжения на контактах измерительной системы с образцом (а) и соответствующие изменения сопротивления на контактах при изменении внешней разности потенциалов (б).



Рис. 4.6 — Результаты исследований свойств контактов измерительной системы с Si подложкой: а – зависимость падения напряжения на контактах от прилагаемой внешней разницы потенциалов, б – изменение сопротивления контактов.

Как видно из рисунка, сопротивление контакта W зонда с подложкой не изменяется, следовательно, контакт является невыпрямляющим. А сопротивление системы в целом определяется сопротивлением контакта алюминиевого прижимного контакта с подложкой. Причём, при увеличении внешней разности потенциалов сопротивление уменьшается, что свидетельствует о наличии выпрямляющего контакта металл-полупроводник (контакт Шоттки).

Исходя из вышесказанного проведем анализ экспериментальных ВАХ образцов структурированных Pd плёнок на Si подложке. В случае размещения игольчатого зонда со стороны подложки (рис. 4.1-а, 4.3-а) получаем невыпрямляющий контакт W зонда с Si подложкой. Вид ВАХ определяется свойствами выпрямляющего контакта между металлической пленкой и Si подложкой.

В случае чистой подложки имеем ВАХ, которая описывает контакт Шоттки между Al плёнкой и Si подложкой.

Для образцов Pd плёнки на Si подложке, которые не подвергались отжигу, также наблюдаем четко выраженный барьер Шоттки, но за счет увеличения площади контакта (вся Pd плёнка на подложке) и разницы работ выхода для Pd и Al, увеличивается прямой ток, который протекает через контакт.

Для плёнки с $h_{eff} = 2$ нм в случае одночасового отжига наблюдается заметный спад прямого тока через барьер Шоттки, что свидетельствует об уменьшении проводящей площади контакта между Pd плёнкой и Si подложкой. Для образцов, которые отжигались в течение 2 и 3 часов, наблюдается такой же характерный спад

прямого тока. Причём, для 3-х часового образца максимальное значение прямого тока становится на порядок меньше, чем для неотожжённого образца. Такой результат даёт основания предполагать, что после трёхчасового отжига плёнка палладия является полностью наноструктурированной, а степень покрытия поверхности подложки металлом составляет не больше 10%. Для обратных токов наблюдается абсолютно противоположная закономерность. С увеличением времени отжига увеличивается обратный ток через барьер Шоттки. Такое поведение может быть связано с образованием в результате отжига промежуточного диффузионного слоя силицида палладия на интерфейсе плёнка – подложка [3, 86 – 88].

Для плёнки с $h_{eff} = 1$ нм, как уже отмечалось, время отжига не влияет на вид ВАХ. То есть уже в случае одночасового отжига наблюдается резкий спад прямого тока через барьер Шоттки, значение которого для всех отожженных образцов остается практически неизменным. При этом заметно увеличивается обратный ток.

В случае расположения вольфрамового зонда со стороны Pd плёнки (рис. 4.1-б, 4.3-б) получаем неизменный по свойствам контакт Шоттки между Al плёнкой и Si подложкой, а также барьер Шоттки между Pd плёнкой и подложкой, параметры которого изменяются в зависимости от степени грануляции плёнки. Оба выпрямляющих контакта включены встречно.

Как видно из рис. 4.1, для плёнки с $h_{eff} = 2$ нм с увеличением времени отжига образцов, увеличивается прямой ток, то есть вид ВАХ все больше определяется параметрами контакта Шоттки между Al плёнкой и Si подложкой, что свидетельствует о наноструктурировании (грануляции) плёнки. При этом, для «трёхчасового» образца ВАХ практически полностью совпадает из ВАХ чистой подложки, что косвенным образом подтверждает предположение о полной грануляции плёнки Pd.

Для плёнки Pd с $h_{eff} = 1$ нм наблюдается значительный рост прямого тока для отожжённых образцов в сравнении с неотожжённым, однако время отжига не влияет на вид BAX. Здесь следует отметить, что прямая проводимость отожжённых образцов даже немного превышает проводимость чистой подложки, что свидетельствует о полном отсутствии контакта Шоттки между плёнкой Pd и подложкой, а также об изменениях в структуре самой подложки.

Сопоставляя результаты исследования ВАХ с результатами РЭМ-исследования можно сделать следующие выводы. При отжиге образцов плёнки Pd с $h_{eff} = 2$ нм на Si подложке образуется островковая структура покрытия, при этом часть материала плёнки диффундирует в подложку с образованием промежуточного слоя силицида палладия. Данные процессы приводят к изменению параметров барьера Шоттки на

интерфейсе «плёнка – подложка», в частности процессы грануляции приводят к уменьшению эффективной площади контакта, а образование промежуточного слоя силицида приводит к ухудшению выпрямляющих свойств контакта.

При отжиге образцов плёнки Pd с $h_{eff} = 1$ нм островковая структура не образуется, при этом весь материал плёнки диффундирует в подложку с образованием слоя силицида палладия. При этом барьер Шоттки на интерфейсе «плёнка – подложка» отсутствует как таковой, а ВАХ образца в основном определяется ВАХ чистой подложки с учётом наличия слоя силицида палладия.

4.2 Модель проводимости системы «наноостровковая Pd плёнка – Si подложка».

Учитывая особенность измерительной схемы и измеряемой структуры, для описания математической модели электропроводимости за основу была взята диодная модель проводимости выпрямляющего контакта металл-полупроводник (контакт Шоттки) [32, 97, 105] и модель точечного контакта [24].

Для выпрямляющего барьера Шоттки согласно диодной теории [32, 97 – 105] плотность тока:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{U}{\beta}} - 1 \right), \tag{4.1}$$

где $\beta = \frac{k_{\scriptscriptstyle B}T}{q_{\scriptscriptstyle e}}$ – тепловая энергия в эВ.

*j*₀ – ток насыщения через барьер Шоттки, задаётся соотношением:

$$j_0 = \frac{1}{4} q_e n_s v_0, \tag{4.2}$$

где q_e – элементарный заряд $v_0 = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m^*}}$ – средняя тепловая скорость носителей, а n_s – приповерхностная концентрация носителей, определяется соотношением:

$$n_s = n e^{\frac{\Delta \varphi}{\beta}} \tag{4.3}$$

где *n* – объемная концентрация носителей, $\Delta \varphi$ – энергетический барьер Шоттки (в эВ).

Подставляя (4.2) и (4.3) в (4.1) получим:

$$j = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m^*}} q_e n e^{-\frac{\Delta\varphi}{\beta}} \left(e^{\frac{U}{\beta}} - 1 \right)$$
(3.4)

Ток, который протекает через контакт Шоттки площадью S:

$$I = j \cdot S = I_0 \left(e^{\frac{U}{\beta}} - 1 \right)$$
(4.5)

Сопротивление контакта W зонда и Si подложки определяется как сопротивление «растекания точечного контакта» [24]:

$$R_{w} = \frac{\rho}{4r_{w}} = \frac{1}{4r_{w}\sigma} = \frac{1}{4r_{w}q_{e}n\mu},$$
(4.6)

где ρ – удельное сопротивление подложки, $r_{\rm W}$ – радиус контакта W зонда с Si подложкой, μ – подвижность носителей заряда.

В случае инжекции носителей из зонда в Si подложку толщиной *d* концентрация носителей:

$$n = n_0 + n_i = n_0 + \frac{j_w \tau}{q_e d} = n_0 + \frac{I\tau}{\pi r_w^2 q_e d},$$
(4.7)

где n_0 — равновесная концентрация носителей, n_i — концентрация инжектированных носителей, создаваемая током j_W , который течёт через контакт зонда с подложкой, за время жизни неравновесных носителей τ .

Ток, который течёт через контакт зонда с подложкой:

$$I = \frac{U}{R_w} = 4r_w q_e n\mu U \tag{4.8}$$

Пусть на контакте W зонда с подложкой падает напряжение U_1 , а на контакте плёнки с подложкой – U_2 , тогда с учётом (4.7) ток, который протекает через образец при приложенном напряжении U, определяется из решения системы:

$$\begin{cases} I = 4r_{W}q_{e}\left(n_{0} + \frac{I\tau}{\pi r_{W}^{2}q_{e}d}\right)\mu U_{1} \\ I = S\sqrt{\frac{k_{B}T}{2\pi m^{*}}}q_{e}\left(n_{0} + \frac{I\tau}{\pi r_{W}^{2}q_{e}d}\right)e^{-\frac{\Delta\varphi}{\beta}}\left(e^{\frac{U_{2}}{\beta}} - 1\right) \\ U = U_{1} + U_{2} \end{cases}$$
(4.9)

Данная система уравнений содержит три неизвестных: *I*(*U*), *U*₁(*U*) и *U*₂(*U*), которые полностью описывают ВАХ. Другие параметры находят из независимых измерений.

Особенностью данной системы является то что она учитывает изменение падения напряжения на выпрямляющем контакте Шоттки при изменении общей разности потенциалов, приложенной к измерительной системе (рис. 4.5, 4.6).

Анализ системы (4.9) показывает, что при определённом значении внешнего напряжения $U_{\kappa p}$ сопротивление контакта Шоттки становится равно сопротивлению точечного контакта зонда. В этом случае дальнейшее повышение напряжение будет в большей степени падать именно на точечном омическом контакте и вольт-амперная характеристика приобретает вид близкий к прямой, что и наблюдалось экспериментально. В реальных системах величина такого $U_{\kappa p}$ будет определятся рядом факторов: площадь (интегральное сопротивление) контакта Шоттки, идеальность выпрямляющего контактного перехода, площадь (сопротивление) точечного омического контакта, температура, концентрация носителей в полупроводниковой подложке и т.д.

4.3 Исследование особенностей проводимости сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок на диэлектрических подложках.

В данном эксперименте исследовалось влияние размерных эффектов на проводящие свойства непосредственно самих сверхтонких и наноостровковых плёнок осаждённых на диэлектрической подложке. В качестве исследуемых параметров выступали вольт-амперная характеристика (ВАХ) и температурная зависимость проводимости (ТЗП).

Для предотвращения окисления плёнок в процессе эксперимента все исследования проводились в вакууме непосредственно после напыления без извлечения образца на воздух. Для исследований применялось оборудование и методики описанные в подразделе 2.4, пункт 2.4.2.

В данном цикле исследования проводились для сверхтонких и наноостровковых плёнок олова (Sn), алюминия (Al), меди (Cu), железа (Fe), никеля (Ni), титана (Ti) и платины (Pt). Основным критерием выбора материалов в данном случае была температура плавления макрообразцов: Sn ($T_m \approx 230^{\circ}$ C), Al ($T_m \approx 660^{\circ}$ C), Cu ($T_m \approx 1080^{\circ}$ C), Ni ($T_m \approx 1455^{\circ}$ C), Fe ($T_m \approx 1540^{\circ}$ C), Ti ($T_m \approx 1660^{\circ}$ C), Pt ($T_m \approx 1770^{\circ}$ C). В данном цикле исследований не использовался палладий Pd, поскольку его температура плавления ($T_m \approx 1555^{\circ}$ C) близка к аналогичной для Fe.

Металлические покрытия получались методом термического испарения исходного вещества в вакууме с последующей конденсацией на диэлектрические полированные ситалловые подложки (PVD-метод) [16, 17]. Непосредственно перед напылением, для очистки поверхности, подложки выдерживались в вакууме в течение 30 мин при 200°С и затем охлаждались до температуры 100°С. Осаждение плёнок осуществлялось на установке ВУП-5М при давлении остаточных газов в камере ~ $(8\pm0.5)\cdot10^{-5}$ Topp.

Наноостровковая структура покрытия формировалась с использованием метода «тонкой заслонки» (подраздел 2.3). Для исследования электропроводящих свойств наноостровковых плёнок в различных участках зоны «полутени» на подложку предварительно через сетку-трафарет напылялась контактная металлизация в виде параллельных Al полос разделённых промежутками шириной 0.15 мм. Число металлизированных контактов составляло 7 единиц, таким образом, подавая разность потенциалов на соседние контакты, мы имели возможность исследовать образцы плёнок в шести разных участках зоны «полутени». Считая клин (зону «полутени») линейно спадающим по эффективной толщине, можно утверждать, что исследование плёнки в различных равноудалённых участках зоны полутени равносильно исследованию шести различных образцов, с линейно спадающей эффективной толщиной. При этом, если производить нумерацию образцов от «тонкого» к «толстому», то номер образца будет соответствовать его эффективной толщине h_{eff} , выраженной в относительных единицах.

Измерение электропроводности образцов осуществлялось по классической двухконтактной схеме [24] и осуществлялось в три этапа. На первом этапе исследовалась динамика изменения проводимости тонких и наноостровковых плёнок непосредственно в процессе их конденсации. На втором этапе измерялись ВАХ и определялась дифференциальная проводимость образцов наноостровковых плёнок с различной h_{eff} . На третьем этапе проводились исследования ТЗП для тех же образцов. Следует отметить, что все три этапа исследований так же осуществлялись в вакууме без извлечения образца на атмосферу.

4.3.1 Исследование изменения проводимости металлических пленок в процессе их осаждения.

В данном эксперименте исследовалось изменение проводимости сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок в процессе их конденсации на подложке (рис. 4.7). Измерения проводились на наиболее толстом участке «полутени».

Рассмотрим методику проведения эксперимента на примере олова (рис. 4.7-а). В начальный момент времени (точка 1 на графике) включается испаритель и начинается процесс осаждения, при этом проводимость покрытия увеличивается. Затем испаритель выключается (точка 2) и процесс осаждения прекращается. При этом наблюдается спад проводимости покрытия с течением времени. В случае олова проводимость осаждённого покрытия в итоге уменьшается до нулевого значения (точка 3 на графике). При повторном цикле процесс повторяется: после включения испарителя (точка 3) – рост, а после выключения (точка 4) – спад проводимости со временем до нулевого значения.

Динамика изменения проводимости в процессе конденсации покрытий Al и Cu (рис. 4.7-б,в) была идентичной и проходила в три этапа: на начальном этапе осаждения наблюдался медленный рост проводимости, затем следовал участок быстрого роста и после прекращения осаждения происходил значительный спад проводимости. Отметим, что в отличие от Sn в покрытиях из Al и Cu спад проводимости происходил не до нулевого, а до определенного постоянного значения.



Рис. 4.7 – Динамика изменения электропроводности тонких плёнок в процессе осаждения: a – Sn, б – Al, в – Cu, г – Ni, д – Fe, e – Ti, ж – Pt.

Для плёнок Ni, Fe, Ti и Pt так же наблюдается спад проводимости после прекращения осаждения. Однако величина спада гораздо меньше, чем для плёнок легкоплавких металлов.

Подобный эффект спада проводимости связан, с грануляцией плёнки, вызванной диффузией «горячих» адатомов на поверхности нагретой подложки и, как следствие, образованием локальных островковых скоплений («неклассический» механизм роста, описанный в подразделе 1.2). Изменение проводимости в этом случае связано с двумя конкурирующими процессами: увеличением проводимости вследствие снижения температуры покрытия из-за отсутствия притока горячих (испаряемых) атомов и уменьшением проводимости вследствие роста количества островков, как результата минимизации их поверхностной энергии [106, 107].

Спад проводимости со временем может быть описан экспоненциальной функцией:

$$\sigma(t) = (\sigma_m - \sigma_\infty) \cdot \exp\left(-\frac{t - t_m}{\tau}\right) + \sigma_\infty \quad , \tag{4.10}$$

где σ_m – проводимость в точке максимума, σ_{∞} – проводимость через бесконечно большой промежуток времени (горизонтальная асимптота), t_m – абсцисса точки максимума, τ – временная константа спада экспоненциальной функции (характеристическое время, через которое σ уменьшится в *e* раз, $D_{\tau} = 1/\tau$ – скорость спада или логарифмический декремент «затухания»).

На рис. 4.7 приведены кривые аппроксимации на основании уравнения (4.10). Такая аппроксимация экспериментальных зависимостей $\sigma(t)$ позволяет определить значения констант спада τ и декремент затухания D_{τ} (табл. 4.1).

Скорость термоактивированной грануляции плёнок должна коррелировать с температурой плавления металлов. Действительно самое короткое время структурной релаксации имеют плёнки наиболее легкоплавкого металла Sn. Причём, степень грануляции плёнок Sn настолько высокая, что их остаточная проводимость становится равной нулю. Однако подобная корреляция оказалась нарушенной для плёнок Al, Fe и Ti.

Так временная константа спада τ для плёнки Al оказалась больше, чем для Cu. Это означает, что наноструктурирование плёнок алюминия за счёт поверхностной термодиффузии идет медленнее, чем в медных плёнках. Возможной причиной такого эффекта является то, что плёнка Al, ввиду большей химической активности [108], проявляет лучшие адгезионные свойства к оксидной подложке, чем Cu [109, 110]. Соответственно, поверхностная энергия интерфейса плёнка-подложка больше для плёнок Cu, чем для Al, что существенно влияет на скорость грануляции плёнок (образование дискретных наноостровков).

Таблица 4.1 – Константы спада проводимости при грануляции тонких плёнок различных металлов.

| Металл | Температура Коэффициент теплопроводнос | | τ, c | D_{τ}, c^{-1} |
|--------|--|-----------------------------|-------|-----------------------|
| | плавления, °С | (при 100°С), Дж·м⁻¹·с⁻¹·К⁻¹ | | |
| Sn | 230 | 60.8 | 1.52 | $65.5 \cdot 10^{-2}$ |
| Al | 660 | 226.8 | 15.15 | 6.6·10 ⁻² |
| Cu | 1080 | 384.9 | 11.76 | 8.5.10-2 |
| Ni | 1455 | 82.6 | 16 | 6.25·10 ⁻² |
| Fe | 1540 | 68.4 | 240 | $4.17 \cdot 10^{-3}$ |
| Ti | 1660 | 15.1 | 250 | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| Pt | 1770 | 71.8 | 35 | 2.85.10-2 |

Для плёнок Fe и Ti константа τ оказалась почти на порядок больше чем для Pt. Очевидно, причиной такого эффекта является так же влияние адгезии на границе интерфейса «плёнка – подложка». Ввиду высокой химической активности плёнки Fe и Ti проявляют повышенную адгезионную способность и потому слабо подвержены процессам грануляции. Именно поэтому константа τ для Fe и Ti примерно на порядок превышает аналогичный параметр для плёнок Ni и Pt.

Низкая скорость распыления позволила исследовать изменение проводимости плёнок Ті и Рt при осаждении материала на подложку на протяжении длительного времени (рис. 4.8). Как видно из рисунка на начальном этапе осаждения проводимость изменяется относительно медленно, такой результат можно объяснить наличием неоднородной островковой структуры плёнок. Потом проводимость плёнок быстро увеличивается, то есть наблюдается этап сращивания островков с образованием тонких проводящих каналов. На конечном этапе проводимость пленки изменяется со временем линейно за счет увеличения площади поперечного сечения проводника (плёнки) [111 - 113].



Рис. 4.8 – Динамика изменения проводимости плёнок при длительной конденсации: a – Ti, б – Pt.

Резюмируем всё выше сказанное. Медленный рост проводимости плёнок на начальном этапе осаждения связан с образованием островковой структуры и незначительной проводимостью, обусловленной прыжковым механизмом переноса заряда. Дальнейший резкий рост проводимости связан с образованием перколяционных металлических кластеров (каналов) с зонным характером проводимости в результате коалесценции отдельных островков. Спад проводимости после прекращения осаждения свидетельствует о грануляции покрытия и образовании более выраженной дискретной островковой структуры. Образование островковой структуры в этом случае термодинамической неравновесностью сплошного наноразмерного обусловлено покрытия и диффузией «горячих» адатомов металла по поверхности плёнки и подложки. Очевидно, что количественная характеристика такого явления будет зависеть от многих факторов: энергии межатомных связей в металлах (температура плавления), теплопроводности плёнки и подложки, температуры и типа подложки, степени адгезии плёнки к подложке, скорости осаждения, энергии осаждаемых частиц, конечной толщины покрытия, состояния окружающей среды и т.д.

4.3.2 Исследование вольт-амперных характеристик сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок на диэлектрических подложках.

Для синтезированных плёнок различных металлов были проведены исследования ВАХ. Исследования проводились для шести участков зоны «полутени» с различной h_{eff} . Измерения проводились при комнатной температуре. В данном эксперимента не проводились исследования плёнки Sn поскольку после осаждения её проводимость спала до нуля (рис. 4.7-а).

По результатам исследований в низких полях (диапазон напряжений 5 – 30 В), для всех образцов, были получены линейные ВАХ. Однако следует заметить, что разница дифференциальных проводимостей (рис. 4.9) для участков плёнки с минимальной эффективной толщиной и участков с наибольшей эффективной толщиной составляет 2 – 5 порядка.



Рис. 4.9 – Зависимость дифференциальной проводимости от эффективной толщины наноостровковых плёнок различных металлов.

Такой резкий (почти экспоненциальный) переход может быть объяснён в рамках теории прыжковой проводимости [114]. Если учесть, что образцы плёнок с различной эффективной толщиной получены при идентичных условиях осаждения, то можно предположить, что поверхностная концентрация островков для всех образцов будет приблизительно одинаковой (определяется диффузионной длиной пробега). Тогда средний размер островка будет тем больше, чем больше эффективная толщина покрытия, а расстояние между островками соответственно меньше. Энергия активации прыжковой проводимости тем больше, чем больше длина прыжка (расстояние между островками). Соответственно с увеличением эффективной толщины плёнки энергия активации будет уменьшаться, что и обуславливает наблюдаемый рост проводимости.

4.3.3 Температурная зависимость проводимости сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок на диэлектрических подложках.

На третьем этапе исследовалась динамика изменения проводимости наноостровковых плёнок различной эффективной толщины *h*_{eff} в диапазоне температур от комнатной до 300°C. Для Sn подобные исследования провести не удалось поскольку, как уже отмечалось, проводимость образца после прекращения напыления уменьшилась до нулевого значения.

На рис. 4.10 приведены результаты исследования плёнки Al. Стрелками показано направление динамики процесса «нагревание–охлаждение».



Рис. 4.10 – Температурные зависимости проводимости плёнок Al с различной *h*_{eff} (а-г – различные участки зоны «полутени»).

Для образцов с наибольшей h_{eff} (рис. 4.10-в,г) при нагревании до 100–110°С наблюдается монотонный спад проводимости характерный для сплошных металлов, за тем на участке от 120°С до 180°С проводимость резко падает, что, очевидно, связано с процессами грануляции (образование островковой структуры) за счёт тепловой активации диффузии [68, 115]. После 190°С проводимость плёнки медленно монотонно уменьшается. Для образца с $h_{eff} = 2$ а.u. (рис. 4.10-б) при нагреве вначале наблюдается небольшой рост проводимости, что не характерно для металлических макрообразцов и может быть объяснено в рамках прыжковой проводимости характерной для

островковой структуры плёнки [116 – 121]. Далее так же наблюдается область резкого спада проводимости.

Образец на рис. 4.10-а имеет наименьшую эффективную толщину ($h_{eff} = 1$ a.u.) и для него на начальном этапе также наблюдается небольшой рост проводимости, а далее проводимость не меняется на всём участке нагрева, что свидетельствует о равновесии двух конкурирующих процессов: тепловой активации проводимости и наноструктурирования за счёт тепловой активации диффузии.

Для плёнки меди (рис. 4.11) на всех участках зоны «полутени» (для всех *h*_{eff}) на начальном этапе нагрева наблюдается рост проводимости, затем, как и для пленки Al, при определенных критических температурах происходит спад проводимости в результате грануляции плёнки (образование наноостровковой структуры).

Для образцов с $h_{eff} = 4$ а.u. и $h_{eff} = 5$ а.u. (рис. 4.11-г,д) после полной грануляции наблюдается повторный рост проводимости, а при охлаждении – спад. Для образцов с меньшей h_{eff} (рис. 4.11-а,б,в) наноструктурирование приводит к уменьшению проводимости плёнки до нулевого значения.

Здесь так же следует обратить внимание, что, несмотря на более высокую температуру плавления Си по сравнению с Al, в самых тонких участках зоны «полутени» проводимость Al не спадала до нулевого значения в отличии от Cu. Данный экспериментальный факт так же подтверждает существенное влияние адгезии на интерфейсе «плёнка – подложка» на термоактивированные процессы диффузии и грануляции плёнки.

На рис. 4.12 приведены результаты исследования плёнки Fe. Видно, что на начальном этапе нагревания наблюдается рост проводимости, который, как показал анализ, носит активационный характер (здесь и далее на вставках к рисункам указано значение энергии активации проводимости E_a на начальном этапе нагревания). Причём, энергия активации уменьшается с увеличением эффективной толщины. Далее при определённой температуре (порядка 150°C) наблюдается спад проводимости, вызванный процессами грануляции плёнки вследствие тепловой активации поверхностной диффузии [95].


Рис. 4.11 – Температурные зависимости проводимости плёнок Си с различной *h*_{eff} (а–д – различные участки зоны «полутени»).

Для образцов плёнки железа с наибольшей эффективной толщиной (рис. 4.12д,е) грануляция происходит не полностью. Для более тонких образцов (рис. 4.12-а,б,в,г) грануляция плёнки происходит полностью и наблюдается повторный активационный рост проводимости. При охлаждении для всех образцов наблюдается спад проводимости, то есть образцы плёнок имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления.



Рис. 4.12 – Температурные зависимости проводимости плёнок Fe с различной *h_{eff}* (а–е – различные участки зоны «полутени»).

Следует заметить, что на всех зависимостях $\sigma(T)$ наблюдается температурный гистерезис проводимости. При этом понижение температуры для всех образцов сопровождается спадом проводимости, то есть образцы плёнок имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления.

Наличие такого гистерезиса может быть обусловлено структурными изменениями в плёнке (необратимые процессы), а также инерционными электрофизическими процессами (обратимые процессы). Одним из таких обратимых процессов может служить ионно-полевой механизм переноса заряда. Суть механизма состоит в следующем: во внешнем поле электроны внутри островка смещаются в сторону положительного потенциала, а с другой стороны островка остаётся нескомпенсированный положительный заряд ионных остовов атомов металла. Поэтому атомы, которые в результате тепловой активации диффузии отрываются от островка с той или иной стороны, скорее всего, будут ионизированы. Такие ионы будут двигаться в направлении приложенного внешнего поля и переносить заряд на соседние островки. Описанный механизм переноса заряда можно, в определённой степени, сравнить с проводимостью вязкого электролита. Очевидно, подобный что механизм электропроводности возможен исключительно в дискретных (островковых) плёнках и должен так же носить активационный характер. Гистерезис различных физических свойств в дискретных островковых плёнках, связанный со структурными изменениями и инерционными процессами наблюдали многие исследователи [106, 115, 122].

Перенос ионов с островка на островок, помимо переноса заряда, будет приводить так же к массопереносу и как следствие формированию своеобразных перемычек-мостиков между островками [106, 123]. Очевидно, что постепенный направленный рост такого мостика будет приводить к уменьшению расстояния между островками, а значит к уменьшению высоты и ширины потенциального барьера, т.е. к уменьшению энергии активации. Длительный процесс может приводить к образованию замкнутых перемычек типа «гантель». В результате формирования таких перемычек островки будут объединяться в протяжённые цепочные структуры, проводимость которых будет существенно выше по сравнению с дискретной островковой структурой. Образование таких цепочных кластеров и обуславливает резкий рост $\sigma(T)$ при высоких температурах. Очевидно, что подобные цепочные структуры являются неустойчивыми во времени образованиями и при снятии внешних факторов (поле, температура) будут частично релаксировать приводя к возникновению гистерезиса.

Активность процессов грануляции зависит то эффективной толщины пленок. Так в самых тонких образцах (рис. 4.12-а,б,в,г) он завершается при T = 260°C, а для образцов с максимальными эффективными толщинами (рис. 4.12-д,е) завершение процесса грануляции наблюдается уже при T > 300°C. В связи с этим реализация ионно–полевых процессов в плёнках железа будет происходит также при более высоких температурах.

Для плёнки Ni (рис. 4.13) исследования $\sigma(T)$ проводились в течение двух циклов «нагревания-охлаждения» с промежутком в 24 часа. При этом образец всё время находился в вакууме.



Рис. 4.13 – Температурные зависимости проводимости плёнок Ni с различной *h_{eff}* (а–е – различные участки зоны «полутени»).

В данном случае в первом цикле также наблюдаются три характерные области изменения проводимости плёнки при нагревании образца: активационный рост проводимости, затем спад за счёт наноструктурирования и повторный рост проводимости после полной грануляции плёнки. Однако для образца с наименьшей эффективной толщиной (рис. 4.13-а) область спада проводимости отсутствует (отсутствует процесс грануляции). Это свидетельствует о том, что структура плёнки изначально является островковой (сформировалась при осаждении) и в ней не происходят процессы термоактивированной грануляции. Область спада проводимости

отсутствует также при повторном цикле нагревания-охлаждения. Это связано с тем, что плёнка полностью структурировалась при нагреве в первом цикле.

На графиках указаны энергии активации E_{a1} и E_{a2} , низкотемпературной прыжковой проводимости в первом и втором циклах «нагревания-охлаждения» соответственно. Так же следует обратить внимание, что с увеличением эффективной толщины покрытия энергия активации проводимости уменьшается, что уже описывалось выше. Кроме того, следует отметить различие значений E_a в первом и втором циклах измерений, которое уменьшается с ростом толщины. Это различие связано со структурной релаксацией островковых плёнок в вакууме в течение 24 часов.

Следует отметить, что на графиках для обоих циклов также наблюдается гистерезис, связанный с наличием ионно-полевого механизма переноса заряда и формированием цепочных кластеров как и в случае с Fe.

На рис. 4.14 показаны результаты исследования проводимости $\sigma(T)$ образцов плёнки Ті с различной h_{eff} . В данном эксперименте исследования также проводились в течение двух циклов «нагревания-охлаждения» с промежутком в 24 часа.

Для Ті наблюдаются аналогичные эффекты, как и для Ni: три области различного изменения $\sigma(T)$ при нагревании в первом цикле (*N*-образная характеристика), отсутствие спада проводимости при повторном нагреве, увеличение энергии активации при уменьшении эффективной толщины покрытия и т.д. Отличие составляет отсутствие относительно большого гистерезиса. Так же в плёнках Ті наблюдаются самые большие энергии активации прыжковой проводимости в обоих циклах «нагревания-охлаждения», что может свидетельствовать о более мелкой и относительно стабильной островковой структуре плёнок.

Следует также отметить, что для образцов с наиболее тонким покрытием (рис. 4.14-а,б) на втором цикле нагревания-охлаждения при комнатной температуре проводимость плёнки имела нулевое значение, однако при нагревании до 40–50°С проводимость возникала и начинала возрастать по экспоненциальному закону. Такой результат напрямую подтверждает наличие неоднородной (наноостровковой) дискретной структуры проводящей плёнки.



Рис. 4.14 – Температурные зависимости проводимости плёнок Ті с различной *h_{eff}* (а–е – различные участки зоны «полутени»).

На рис. 4.15 приведены графики температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$ образцов плёнки Рt. Характерно, что при первом цикле «нагревания-охлаждения» отсутствует область спада проводимости, связанная с термоактивированной грануляцией. Это, очевидно, связано с изначально островковой структурой сверхтонкой плёнки, сформированной при осаждении, как это наблюдалось для сверхтонких плёнок Ni (рис. 4.13-а,б). Следует также отметить наличие существенного гистерезиса $\sigma(T)$ связанного со структурными изменениями в плёнке (формирование



мостиковой и цепочно-кластерной структуры), а также с возникновением ионнополевых токов.

Рис. 4.15 – Температурные зависимости проводимости плёнок Pt с различной *h_{eff}* (а-е – различные участки зоны «полутени»).

Таким образом, изменение проводимости наноостровковых металлических плёнок при нагревании будет определяться четырьмя процессами, связанными как с непосредственным переносом заряда, так и со структурными изменениями покрытия.

Первый процесс связан с непосредственным переносом заряда – это температурная активация прыжкового механизма электронной проводимости между

островками. Данный процесс является безинерционным, определяется лишь параметрами энергетических барьеров между островками и приводит к увеличению проводимости при нагревании.

Второй процесс является конкурирующим с первым, то есть приводит к уменьшению проводимости плёнки, и проявляется лишь при первом нагревании в случае неполной грануляции плёнки. Этот процесс является необратимым и связан с формированием дискретной (островковой) структуры покрытия за счёт тепловой активации диффузии. Увеличение степени грануляции должно приводить к увеличению разрывов между островками и как следствие увеличению ширины и высоты потенциальных барьеров, т.е. уменьшению прыжковой проводимости. Процесс грануляции инерционный и зависит как от температуры, так и от времени.

Два остальных процесса взаимосвязаны и проявляются совместно в результате действия электрического поля и термической диффузии и характерны лишь для уже сформированной дискретной островковой структуры плёнки. Так один из них обусловлен переносом заряда между островками в результате дрейфа ионов металла во внешнем поле. Это так называемая ионно-полевая проводимость. Поскольку наличие таких «свободных» ионов обусловлено тепловой активацией диффузии, то процесс ионно-полевой проводимости носит так же активационный характер и приводит к росту проводимости с увеличением температуры. Последний процесс, приводящий к изменению проводимости плёнки при нагревании, связан со структурными изменениями плёнки, а именно образованием мостиковых перемычек между островками и формированием протяжённых цепочных кластеров. Данный процесс является прямым следствием ионно-полевой проводимости, т.е. направленного упорядоченного движения ионов между островками и так же приводит к увеличению проводимости.

Оба процесса изменения проводимости, связанные с движением свободных ионов во внешнем поле (ионно-полевые), являются инерционными, т.е. зависят не только от температуры, но и от времени (особенно процесс формирования цепочно-кластерной структуры). Именно этот факт и обуславливает наличие гистерезисов на графиках температурной зависимости проводимости.

Диапазон активности приведенных процессов и их роль в изменении проводимости могут быть продемонстрированы на примере зависимости $\sigma(T)$ плёнки Ti с эффективной толщиной $h_{eff} = 2$ a.u. (рис. 4.16). Для наглядности на рисунке приведен график первой производной $d\sigma/dT$.



Рис. 4.16 – Характерный график изменения проводимости $\sigma(T)$ плёнки Ті и его первой производной $d\sigma/dT$.

На графике $\sigma(T)$ следует отметить четыре характерные точки. Так точка 1 соответствует точке перегиба (экстремум на графике производной) и характеризует начало процесса наноструктурирования плёнки. Соответственно при температурах ниже точки 1 мы наблюдаем лишь процесс температурной активации прыжковой проводимости. Точка 2, или точка максимума (производная равна нулю) на графике проводимости характеризует момент преобладания процесса наноструктурирования над процессом тепловой активации прыжкового механизма переноса заряда. Точка 3 также является точкой перегиба графика $\sigma(T)$ (экстремум на графике производной) и характеризует начало ослабления процесса наноструктурирования и возникновения процессов связанных с ионно-полевым переносом заряда и массы. Наконец точка 4 (точка минимума) характеризует окончание процесса наноструктурирования (формирования дискретной наноостровковой структуры). При температурах выше точки 4 на изменение проводимости будут влиять уже три процесса: активация прыжковой электронной проводимости, активация ионно-полевой проводимости и формирование цепочно-кластерной структуры.

Таким образом, видно, что при наличии уже сформированной островковой структуры ионно-полевые процессы начинают давать существенный вклад в общую проводимость при более высоких температурах, нежели прыжковый перенос заряда. В общем случае при отсутствии спада проводимости (плёнка наноструктурирована) зависимость $\sigma(T)$ можно разложить на две экспоненты, отвечающие соответственно за прыжковую электронную проводимость и ионно-полевые процессы.

Параметры экспоненты, отвечающей за прыжковую проводимость, можно с достаточно высокой точностью определить для температур лежащих ниже точки 1 (см. рис. 4.16). Из рисунков 4.13 – 4.15 видно, что E_a возрастает с уменьшением эффективной толщины, что является естественным, поскольку при этом увеличивается расстояние между островками (длина прыжка). Наибольшее значение энергии активации $E_a = 0.28$ эВ наблюдается у островковых плёнок Ti, а наименьшее $E_a = 0.06$ эВ у плёнок Fe. Наиболее сильная зависимость $E_a(h_{eff})$ наблюдается у пленок Ni, а наименьшая у Pt.

Зная вклад прыжковой проводимость в общую зависимость $\sigma(T)$, можно определить вклад ионно-полевых процессов. На рис. 4.17 приведены графики зависимости энергии активации ионно-полевой проводимости $E_{a(i-f)}(h_{eff})$.



Рис. 4.17 – Зависимость энергии активации ионно-полевой проводимости от эффективной толщины покрытия *E*_{a(i-f)}(*h*_{eff}).

Как и для прыжковой проводимости, энергия активации ионно-полевых процессов растёт с уменьшением h_{eff} . Это обусловлено тем, что с увеличением h_{eff} промежутки между островками становятся меньше, а значит ионно-полевые процессы (образование цепочных кластеров и ионно-полевая проводимость) протекают более интенсивно. Максимальное значение $E_{a(i-f)} = 1.09$ эВ у плёнок Ti, минимальное $E_{a(i-f)} = 0.52$ эВ у плёнок Ni. Максимальный рост $E_{a(i-f)}(h_{eff})$ у Pt пленок, минимальный – у Ni. Энергия активации высокотемпературных ионно-полевых процессов для всех плёнок примерно в 4 раза превышает *E_a* процессов прыжковой электронной проводимости, что обусловлено связью этих процессов с тепловой диффузией атомов.

4.4 Прыжковая модель проводимости островковых металлических плёнок.

Рассмотрим модель проводимости островковой металлической плёнки на диэлектрической подложке. При исследованиях в вакууме промежутки между островками заполнены сильно разреженной атмосферой или инертным газом (технический вакуум). С этой точки зрения можно рассматривать островковую плёнку как набор последовательных проводников разделённых вакуумными промежутками.

Рассмотрим одномерную энергетическую модель контакта металл–вакуумметалл (рис. 4.18), которая, фактически, отображает энергетическую картину состояния электрона в наноостровковой плёнке [30 – 33]. Приближёно такое состояние можно описать системой прямоугольных потенциальных ям шириной d, разделённых потенциальными барьерами (промежутки между островками). Ширина барьера aсоответствует длине прыжка электрона, а его высота равна работе выхода электрона из металлического островка (переход с уровня ферми E_F на уровень вакуума). Электропроводность в таких системах может одновременно осуществляться по двум механизмам: тепловые перескоки через барьер и квантовое туннелирование сквозь него [38 – 40, 118, 124 – 126].

Вероятность теплового перескока электрона через барьер определяется как [30]:

$$f = \exp(-E_a/k_B T), \tag{4.11}$$

где E_a – энергия активации, $k_B T$ – тепловая энергия.

В свою очередь, вероятность туннелирования электронов сквозь барьер выражается формулой [127]:

$$w = \exp\left[-\frac{2}{h} \int_{0}^{a} \sqrt{2m^{*}[U(x) - E]} dx\right]$$
(4.12)

где m^* – эффективная масса электрона, E – кинетическая энергия электрона, $U(x) = q \cdot \varphi(x)$ – потенциальный барьер, h – постоянная Планка.



Рис. 4.18 – Одномерная энергетическая диаграмма состояния электрона в наноостровковой плёнке.

Поскольку проводимость может осуществляться в результате действия двух механизмов, то полная вероятность перехода определяется как сумма вероятностей двух совместимых событий (а не произведение как в [40]):

$$P(w+f) = w + f - wf$$
(4.13)

Тогда ток, протекающий через барьер:

$$J = J_0 P \tag{4.14}$$

где $J_0 = A_0(1-\alpha)T^2$ – предэкспоненциальный множитель в уравнении Ричардсона–Дешмана [128]. Здесь $A_0 = \frac{4\pi \ m^* ek^2}{h^3}$ – постоянная Зоммерфельда, α – усреднённый по энергиям коэффициент отражения электронов от барьера (для металлов $\alpha \approx 0.5$), T – абсолютная температура. Очевидно, что при условии равновесия токи *J*₁ и *J*₂, протекающие через барьер будут равны. Для возникновения направленного дрейфового тока образец наноостровковой плёнки необходимо поместить во внешнее поле с напряжённостью:

$$E_{0} = \frac{U_{0}}{S}$$
(4.15)

где U₀ –разность потенциалов внешнего поля на концах образца, S – ширина образца.

Внешнее поле приводит к перераспределению заряда внутри островка, что вызывает появление «встроенного» поля. При установлении равновесия напряжённость встроенного поля равна напряжённости внешнего ($\vec{E}_0 = -\vec{E}_{sc}$) поэтому результирующее поле внутри островка равно нулю (Дебаевское экранирование). При этом нескомпенсированные заряды распределяются на противоположных поверхностях островков. Такое перераспределение зарядов приводит к появлению электрического поля внутри барьера $E_{\delta ap}$ (рис. 4.19).

Очевидно, что такое перераспределение зарядов должно приводить к сильной поляризуемости островкового покрытия. То есть островковые плёнки должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, что в свою очередь также отмечается рядом авторов [129].

В рамках рассмотренной модели несложно показать, что:

$$E_{\delta ap} = \frac{\Delta \varphi_{\delta ap}}{a} = \frac{E_0}{2} \frac{d_1 + d_2}{a}$$
(4.16)

Тогда полное поле внутри барьера равно сумме внешнего и барьерного полей:

$$E = E_0 + E_{\delta ap} = E_0 \left(\frac{d_1 + d_2}{2a} + 1 \right)$$
(4.17)

А разность потенциалов полного поля на барьере определяется как произведение поля на ширину барьера:

$$\Delta \varphi = E \cdot a = E_0 \left(\frac{d_1 + d_2}{2} + a \right) = E_0 l = \frac{U_0 \cdot l}{S}$$
(4.18)



Рис. 4.19 – Распределение потенциала при приложенном внешнем поле.

Как видно из диаграммы на рис. 4.19 наличие внешнего поля приводит к смещению энергетических уровней и искажению формы барьера. Такое смещение приводит к изменению вероятностей перехода электрона через барьер «слева – направо» и «справа – налево» и вызывает возникновение направленного тока. Однако описанная модель не поясняет тот факт, что энергия активации зависит от длины прыжка (ширины потенциального барьера).

Рассмотрим действительную форму потенциального барьера. Когда электрон эмитирует из островка, то он собственным электрическим полем индуцирует нескомпенсированный положительный заряд в островке. В результате между островком и электроном возникает кулоновская сила, которую иногда называют силой «зеркального изображения» [130, 131].

При этом потенциал кулоновского электростатического взаимодействия может быть описан гиперболическим уравнением:

$$\varphi_1(x) = -k \frac{q}{2(x+x_0)}$$
(4.19)

где $k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}$ – коэффициент пропорциональности.

Так как потенциал в нуле стремится к минус бесконечности (что не имеет физического смысла), была введена поправка на радиус взаимодействия атомов x_0 . То есть величина x_0 определяет минимально возможное расстояние, на которое можно приблизить два металла и равняется приблизительно половине межатомного расстояния. Иной физический смысл константы x_0 заключается в том, что при x = 0(поверхность металла) потенциал $\varphi(0) = E_F$ (граничное условие сшивки). Из этого условия несложно показать, что:

$$x_0 = -\frac{kq}{2E_F} \tag{4.20}$$

С другой стороны, этот же электрон индуцирует нескомпенсированный заряд в другом островке. Потенциал взаимодействия в этом случае может быть представлен выражением:

$$\varphi_2(x) = -k \frac{q}{-2(x-a-x_0)} = -k \frac{q}{2(a+x_0-x)}$$
(4.21)

Тогда результирующий потенциал, который действует на электрон между двумя островками, равен сумме потенциалов (4.19) и (4.21).

$$\varphi(x) = \varphi_1 + \varphi_2 = -\frac{kq}{2} \left(\frac{1}{a + x_0 - x} + \frac{1}{x + x_0} \right) =$$

$$= -\frac{kq}{2} \frac{2x_0 + a}{-x^2 + ax + (x_0^2 + ax_0)}$$
(4.22)

На рис. 4.20 изображена энергетическая диаграмма, которая иллюстрирует реальную форму потенциального барьера, образованного «зеркальными» силами электростатического взаимодействия электрона с индуцированными зарядами в островках.



Рис. 4.20 – Форма потенциального барьера *φ*(*x*) образованного кулоновскими силами «зеркального изображения».

Высота такого барьера φ_{\max} и определяет энергию активации проводимости. При условии равновесия:

$$\varphi_{\max}(a) = \varphi(a/2) = -2kq \frac{2x_0 + a}{a^2 + 4(x_0^2 + ax_0)}$$
(4.23)

Соответственно энергия активации:

$$E_{a}(a) = q \cdot \varphi_{\max} - E_{F} = -2kq^{2} \frac{2x_{0} + a}{a^{2} + 4(x_{0}^{2} + ax_{0})} - E_{F}$$
(4.24)

Из анализа диаграммы на рис. 4.20 можно сделать следующие выводы. Вопервых, высота такого барьера гораздо ниже, чем работа выхода электрона из металла на уровень вакуума. Во-вторых, изменение расстояния между островками приводит к изменению не только ширины, но и высоты потенциального барьера, что наблюдалось экспериментально. В-третьих, в результате снижения потенциального барьера в приграничной с островками области образуются потенциальные «карманы» (на рис. 4.20 обведены пунктирными окружностями). Такие карманы являются потенциальными ловушками для электронов, таким образом, в приграничной области островка возникнет избыточная концентрация электронов, поле которых приведёт к ещё большему снижению высоты потенциального барьера. Глубина такого кармана $\varphi_1(a)$ или $\varphi_2(0)$.

При помещении образца во внешнее электрическое поле распределение потенциала внутри барьера с учётом (4/15) может быть описано уравнением:

$$\varphi_{U_0} = \frac{U_0}{S} x - \frac{U_0 l}{2S}$$
(4/25)

А полный потенциал определяется, как сумма результирующего потенциала сил зеркального изображения (4.22) и потенциала внешнего поля (4.25):

$$\varphi_{tot} = -\frac{kq}{2} \cdot \frac{2x_0 + a}{-x^2 + ax + (x_0^2 + ax_0)} + \frac{U_0}{S} x - \frac{U_0 l}{2S}$$
(4.26)

Таким образом, было показано, что высота потенциального барьера (энергия активации прыжковой проводимости) зависит от расстояния между островками. Однако в силу вероятностных процессов образования островковых зародышей расстояние между ними является величиной не постоянной, а имеет статистический разброс. В этом случае среднее значение энергии активации можно определить как:

$$\langle E_{a} \rangle = \frac{\int_{0}^{a_{\max}} [q \cdot \varphi_{\max}(a) - E_{F}] \cdot n(a) da}{\int_{0}^{a_{\max}} n(a) da}$$
(4.27)

где $q \cdot \varphi_{\max}(a)$ – функция зависимости точки максимума потенциального барьера от его ширины; $n(a) \approx N(a)^{\frac{1}{2}}$ – функция распределения числа барьеров по *a* в направлении тока *J*; N(a) – функция распределения числа барьеров по всей площади образца.

Вид функции распределения барьеров N(a) получим из следующих соображений. Функция распределения островков по размерам N(r) может быть получена из анализа микроснимков (электронная, зондовая микроскопия и т.д.)

посредством аппроксимации экспериментальных статистических данных. Как показывают результаты экспериментов вид распределения может иметь как симметричную форму (нормальное распределение Гаусса), так и обладать асимметрией в сторону больших либо меньших значений аргумента (распределения Релея, Лифшица–Слёзова и т.д.). В общем случае конкретный вид функции распределения может быть описан полиномом степени *n*.

Рассмотрим случай (рис. 3.4), когда распределение островков по размерам может быть описано функцией Лифшица–Слёзова (3.1) [82 – 85]:

Распределение островков представляется как функция радиусов N(r)=f(r). Учитывая, что рост островков осуществляется за счёт диффундирующих атомов и приняв во внимание, что вероятность диффузии во всех направлениях одинакова, несложно найти соотношение между радиусом островка и его зоной захвата:

$$r = \left(\frac{3}{4}h\right)^{\frac{1}{3}} \cdot R^{\frac{2}{3}}$$
(4.28)

где *h* – эффективная толщина плёнки, *R* – радиус зоны захвата (примерно равен диффузионной длине пробега атома).

На практике, как правило, наблюдается не максимальное, а частичное заполнение поверхности островками. В таком случае на расстояния между островками l будет влиять фактор заполнения $k = N_0/N_{\text{max}}$ ($k \le 1$), и соответственно l = R/k. Подставив полученное выражение (4.28) в (3.1) получим функцию распределения расстояний между островками в виде:

$$N(l) = f\left(\left[\frac{3}{4}h\right]^{\frac{1}{3}} \cdot k^{\frac{2}{3}} \cdot l^{\frac{2}{3}}\right) = f(A \cdot l^{\frac{2}{3}})$$
(4.29)

где $A = \left(\frac{3}{4}h\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{N_0}{N_{\text{max}}}\right)^{\frac{2}{3}}$

Промежуток между островками (длину прыжка) можно представить как:

$$a = l - 2r = l - 2A \cdot l^{\frac{2}{3}} \tag{4.30}$$

Введя в (4.30) замену $l=y^3$ получим кубическое уравнение:

$$y^3 - 2A \cdot y^2 - a = 0 \tag{4.31}$$

Анализ данного уравнения показывает, что оно имеет один действительный положительный корень. Решая его методом Кардана получим:

$$y = v_1 + v_2 + \frac{2}{3}A$$

$$l = \left(v_1 + v_2 + \frac{2}{3}A\right)^3$$
(4.32)

Здесь члены *v*₁ и *v*₂:

$$v_{1} = \left[\left(\frac{2A}{3}\right)^{3} + \frac{a}{2} + \left[a \left(\frac{2A}{3}\right)^{3} + \frac{a^{2}}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$v_{2} = \left[\left(\frac{2A}{3}\right)^{3} + \frac{a}{2} - \left[a \left(\frac{2A}{3}\right)^{3} + \frac{a^{2}}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(4.33)

Таким образом, подставляя (4.32) в (4.29) получим окончательное распределение потенциальных барьеров по ширине:

$$N(a) = f(A \cdot \left[v_1 + v_2 + \frac{2}{3}A\right]^2)$$
(4.34)

где *f* – есть функция распределения Лифшица–Слёзова (3.1).

Поскольку данное распределение выведено из общих соображений структурной геометрии плёнки, то уравнение (4.34) может быть распространено на произвольную функцию *f*. Переход от функции распределения островков к функции распределения барьеров в таком случае осуществляется заменой аргумента *r* на аргумент

$$A \cdot \left[v_1 + v_2 + \frac{2}{3}A \right]^2$$

Вид распределения (4.34), рассчитанного для плёнок с различной эффективной толщиной, для которых распределение островков по размерам описывается функцией Лифшица–Слёзова, показан на рис. 4.21.



Рис. 4.21 – Распределение межостровковых расстояний (потенциальных барьеров) по ширине *N*(*a*).

Из вида данного распределения можно сделать следующие выводы. Во-первых, максимум распределения с увеличением эффективной толщины плёнки смещается в сторону уменьшения а. То есть чем толще плёнка, тем уже потенциальные барьеры между островками и тем меньше энергия активации прыжковой проводимости, что в свою очередь прекрасно согласуется с результатами эксперимента. Во-вторых, с увеличением параметра а кривая не плавно (асимптотически), а достаточно резко спадает вплоть до нулевого значения, причём, чем толще плёнка, тем круче спад и тем меньше возможная ширина барьеров. И, в-третьих, следует обратить внимание, что в распределении имеет место конечное число «нулевых» барьеров (шириной 0 нм), и чем толще плёнка, тем их больше. Для плёнок толщиной h = 15 нм и более «нулевые» барьеры составляют максимум распределения. То есть для плёнок с относительно большой эффективной толщиной имеет место явление сращивания островков, что в свою очередь так же подтверждается на практике и, вообще говоря, является основой механизма островкового роста плёнок. Анализ показал, что для плёнок с толщиной h = 19 нм и более «ненулевые» барьеры отсутствуют, то есть плёнки являются сплошными и не образуют островковую структуру, что так же подтверждено на практике (см. подраздел 3.1, рис. 3.2) [17, 18].

Краткие выводы.

В рамках изучения влияния размерных эффектов на состояние электронной подсистемы сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок в постоянном электрическом поле были проведены исследования проводящих свойств данных плёнок, осаждённых на полупроводниковые и диэлектрические подложки.

Экспериментально было показано, что контакт сверхтонкой Pd плёнки на Si подложке *n*-типа является выпрямляющим (контакт Шоттки) и свойства контакта существенно зависят от степени грануляции плёнки. Таким образом, на основании анализа BAX возможна косвенная оценка степени наноструктурированности сверхтонких плёнок металлов на Si подложке.

На основании анализа ВАХ и РЭМ-изображений показано, что в результате отжига сверхтонких плёнок палладия на Si подложке часть материала плёнки образует наноструктуры в виде наноостровков металла, а часть диффундирует в подложку с образованием силицидов.

Исследована проводимость металлических плёнок Sn, Al, Cu, Ni, Fe, Ti и Pt в процессе конденсации на диэлектрические подложки. Обнаружено, что проводимость растёт в процессе формирования плёнки и спадает после прекращения осаждения. Рост проводимости связан с процессом образования перколяционных каналов при формировании сплошных плёнок. Спад проводимости после прекращения осаждения обусловлен процессом термодинамической декомпозиции сплошных плёнок и образования островковой структуры в результате диффузионных процессов в остывающем «горячем» конденсате. Определены характерные временные параметры такой структурной декомпозиции.

При исследовании температурной зависимости проводимости сверхтонких и наноостровковых плёнок различной эффективной толщины h_{eff} были обнаружены три характерные области изменения проводимости (*N*-образная характеристика): область роста проводимости вследствие активации прыжкового механизма переноса заряда; область спада проводимости, которая связана с процессами грануляции покрытия в результате тепловой активации диффузии; область увеличения проводимости в результате активации прыжкового механизма и ионно-полевых процессов (ионной проводимости и формирования цепочных кластеров).

Показано, что для наноостровковых плёнок с увеличением эффективной толщины значения энергии активации прыжковой проводимости и энергии активации ионно-полевых процессов уменьшаются, что связано с изменением параметров потенциальных барьеров при движении носителей заряда (уменьшением расстояний между островками).

Показано, что для всех наноостровковых пленок характерен температурный гистерезис проводимости $\sigma(T)$, параметры которого зависят как от эффективной толщины пленок, так и от типа металла. Установлена роль электронных и ионных процессов проводимости (прыжковая и ионно-полевая проводимость), а также роль структурных изменений в пленке (термоативированная грануляция, формирование мостиковых перемычек, образование протяжённых цепочных кластеров) на различных этапах температурного гистерезиса $\sigma(T)$.

Предложена модель активационного прыжкового механизма проводимости в дискретных металлических структурах (островковых плёнках). Показано, что энергия активации процесса зависит от ширины потенциального барьера (расстояния между островками). В рамках модели объяснена активационная зависимость проводимости наноостровковых плёнок от температуры.

Глава 5

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ И НАНООСТРОВКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

5.1 Синтез образцов сверхтонких и наноостровковых плёнок для исследования оптических и плазмонных свойств.

Для изучения влияния размерных эффектов на состояние электронной подсистемы сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок во внешнем переменном электрическом поле (вектор \vec{E} оптического излучения) были синтезированы образцы наноразмерных покрытий Au на диэлектрических подложках.

На начальном этапе исследования были получены 3 образца плёнки Аи однородные по толщине 10, 20 и 40 нм соответственно. В качестве подложек были использованы пластины оптического стекла (SiO₂, показатель преломления n = 1.545). Перед напылением подложки были обезжирены ацетоном и обработаны 96%раствором этилового спирта. Осаждение металла осуществлялось на установке ВУП-15 методом термического испарения из молибденовых (Мо) лодочек при давлении остаточных газов не более 5.10-4 Па. Осаждение Аи производилось на подложки при комнатной температуре. Контроль толщины покрытия осуществлялся объёмным методом полного испарения загрузки и интерферометрическим методом (МИИ-4). Все образцы исследовались по методу Кретчмана (см. подраздел 2.7) на возможность возбуждения резонансных поверхностных плазмон-поляритонов И на спектрофотометре КФК-3 для определения возможности возбуждения резонансных поверхностных плазмонов.

Также при использовании метода «тонкой заслонки» для нанесения покрытий с градиентом толщины вдоль поверхности образца в едином технологическом цикле были получены четыре образца с идентичным покрытием Au (3 на подложке GGG и 1 на подложке SiO₂). Максимальная эффективная толщина покрытия составляла 15 нм, минимальная стремилась к нулю. Испарение металла осуществлялось из молибденовых (Мо) лодочек при давлении не более $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Перед напылением подложки предварительно отжигались в вакууме при *T*=450°C в течение 30 мин. Осаждение Au производилось на подложки при температуре 150°C. Контроль толщины покрытия

осуществлялся объёмным методом полного испарения загрузки и и интерферометрическим методом (МИИ-4).

В дальнейшем образец на подложке SiO₂ (показатель преломления n = 1.545) использовался для исследования плазмон-поляритонного резонанса по методу Кретчмана. Образцы плёнок Au на GGG подложках подвергались термоактивированной грануляции (отжиг на воздухе в течение 10 мин. при температурах 750°C, 850°C и 950°C, соответственно). Динамика формирования наноостровковой структуры исследовалась на электронном микроскопе (РЭМ-106 SELMI), оптические и плазмонные свойства – на спектрофотометре КФК-3.

В дальнейшем на гранулированную при 950°С градиентную плёнку Au_(NP)/GGG методом реактивного ионного распыления был нанесён слой диэлектрического Biзамещённого феррит граната (Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O₁₂). Кристаллизация пленки феррита осуществлялась посредством отжига полученной композитной структуры Bi:YIG/Au_(NP)/GGG на воздухе при температуре 680°С в течение 20 мин. Данный образец исследовался на спектрофотометре КФК-3 для определения изменений резонансных частот локализованных плазмонных состояний.

В таблице 5.1 приведены основные параметры и режимы синтеза и термической обработки образцов.

| N⁰ | Тип подложки | Материал плёнки | Режим отжига подложки, <i>T</i> , °C / <i>т</i> , мин | Температура подложки, °С | Толщина плёнки, нм | Режим отжига плёнки, <i>T</i> , °С / т, мин |
|-------------|-------------------------|--------------------|---|-----------------------------|-----------------------|---|
| 1 | SiO ₂ | Au | - | 22 | 10 | - |
| 2 (свид.)* | ситалл | Au | - | 22 | 10 | - |
| 3 | SiO_2 | Au | - | 22 | 20 | - |
| 4 (свид.)* | ситалл | Au | - | 22 | 20 | - |
| 5 | SiO_2 | Au | - | 22 | 40 | - |
| 6 (свид.)* | ситалл | Au | - | 22 | 40 | - |
| 7 | SiO_2 | Au | 450/30 | 150 | градиентная 15–0 | - |
| 8 | GGG | Au | 450/30 | 150 | градиентная 15–0 | 750/10 |
| 9 | GGG | Au | 450/30 | 150 | градиентная 15–0 | 850/10 |
| 10 | GGG | Au | 450/30 | 150 | градиентная 15–0 | 950/10 |
| 11 (свид.)* | ситалл | Au | 450/30 | 150 | градиентная. 15–0 | - |
| 12 (10)** | Au _(NP) /GGG | Bi:YIG | - | 300 | 100 | 680/20 |
| 13 (свид.)* | GGG | Bi:YIG | - | 300 | 100 | 680/20 |

Таблица 5.1 – Параметры получения образцов сверхтонких и наноостровковых металлических и металл-диэлектрических композитных плёнок

*Образец свидетель для измерения толщины

**Образец №12 получен напылением на образец №10

5.2 Исследование спектров пропускания сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

На начальном этапе проводились исследования оптических свойств однородных по толщине плёнок Au/SiO₂. На рис. 5.1 показаны спектры пропускания плёнок Au толщиной 10, 20 и 40 нм. Как видно из рисунка на кривых присутствует спектральный провал с минимумом 720 нм для плёнки Au/SiO₂ толщиной 10 нм и 675 нм для плёнки Au/SiO₂ толщиной 20 нм. Для плёнки Au/SiO₂ толщиной 40 нм отсутствует чётко выраженный спектральный минимум. Вид спектров для плёнок Au/SiO₂ толщиной 10 и 20 нм свидетельствует о наличии локализованного плазмонного резонанса на отдельных наночастичках (наличие спектрального минимума) [132]. Таким образом, данные плёнок имеют островковую структуру можно сделать вывод. что сформированную непосредственно при конденсации. Спектр пропускания плёнки Аи толщиной 40 нм соответствует «классическому» спектру зонного поглощения сплошной золотой плёнки [132, 133].



Рис. 5.1 – Спектры пропускания плёнок Au/SiO₂ толщиной 10, 20, 40 нм.

Исследования спектров пропускания градиентных плёнок Au/GGG (образцы 8, 9, 10, табл. 5.1) на участках с различной эффективной толщиной дали следующие результаты. На рис. 5.2-а представлены спектры пропускания плёнки Au/GGG до отжига. В легенде указаны значения эффективной толщины *h*_{eff} плёнки на соответствующих участках. Как видно из представленных результатов, вид спектров пропускания соответствуют объёмному поглощению Au [133], т.е. структура плёнки на всех исследуемых участках является сплошной. Данный вывод находит подтверждение и при анализе спектральных особенностей пропускания для различных h_{eff} . Так значение отношения максимального T_{max} и минимального T_{min} коэффициентов пропускания в зависимости от эффективной толщины h_{eff} меняется по экспоненциальному закону (рис. 5.2-б). Данный результат также свидетельствует об объёмном характере поглощения в плёнке.



Рис. 5.2 – Спектры пропускания плёнки Au/GGG до грануляции, измеренные в различных участках вдоль градиента *h*_{eff} (a). Зависимость отношения максимального коэффициента пропускания *T*_{max} к минимальному *T*_{min} от *h*_{eff} (б).

Плёнки Au/GGG с градиентом h_{eff} подвергались термоактивированной грануляции (ТАГ) при различных режимах (образцы 8 – 10, таблица 5.1). На рис. 5.3 представлены результаты РЭМ-исследования (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности наноостровковой плёнки Au/GGG после ТАГ на воздухе при температуре 750°С. На представленных снимках наглядно видно, что параметры наноостровков (размер, поверхностная концентрация и т.д.) существенно зависят от эффективной толщины отжигаемого покрытия. На вставках к снимкам представлены результаты статистического анализа распределения наноостровков по размерам. Здесь столбцы – это данные экспериментального статистического анализа, кривые – аппроксимация функцией Гаусса.

На рис. 5.3-с показано изменение эффективной толщины покрытия h_{eff} вдоль градиента в точках исследования. На рис. 5.3-т представлена зависимость максимума аппроксимации распределения наноостровков от эффективной толщины h_{eff} .



Рис. 5.3 – РЭМ-исследование (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности на разных участках островковой плёнки Au_(NP)/GGG с градиентом h_{eff} (*T_{TAG}* = 750°C).
(а–р) – различные участки градиента h_{eff} (на вставках – разброс островков по размерам: столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса). (с) – изменение h_{eff} вдоль градиента в точках исследования. (т) – зависимость максимума распределения от h_{eff}.

Видно, что зависимость наиболее вероятного диаметра d_{max} от h_{eff} . аппроксимируется линейной функцией. Здесь следует отметить, что экстраполяция данной линейной зависимости до пересечения с осью ординат позволяет оценить минимальный размер островка при данных термодинамических условиях синтеза.

Суть данной методики состоит в том, что при неограниченном стремлении h_{eff} островковой плёнки к нулевому значению (количество материала плёнки на подложке неограниченно мало) поверхностная концентрация островков так же неограниченно убывает, при таких условиях наименьший возможный размер островка (критический размер) и является наиболее вероятным. Таким образом зная функциональную зависимость $d_{max}(h_{eff})$ минимальный (критический) размер островка может быть определён как $d_{max}(0)$. Учитывая, что в нашем случае функциональная зависимость $d_{max}(h_{eff})$ является линейной, то минимальный размер островка будет равен свободному члену линейного уравнения аппроксимирующей прямой. Для плёнки Au_(NP)/GGG гранулированной при 750°C (рис. 5.3-т) критический диаметр наноостровка составляет 44.9 нм.

На рис. 5.4 представлены спектры пропускания плёнки Au после отжига (750°С, 10 мин) на участках с различной h_{eff} . Анализируя данные спектры можно сделать следующие выводы. Во-первых, на спектрах присутствуют чётко выраженные пики плазмонного резонанса [134 – 137]. Во-вторых, для самых толстых участков покрытия наблюдаются два пика: первый "голубой" пик (500–540 nm) соответствует квадрупольному резонансу, второй "красный" пик – дипольному [56, 61, 138].



Рис. 5.4 – Спектры оптического пропускания наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG ($T_{TAG} = 750^{\circ}$ С) для различных значений h_{eff} вдоль градиента (а). Зависимость положения плазмонных пиков от h_{eff} (б).

Следует отметить, что положение пика дипольного резонанса сильно зависит от h_{eff} . При уменьшении толщины покрытия дипольный резонанс не всегда смещается в

синюю область спектра, имеется участок, на котором происходит "красное" смещение резонансного пика (рис. 5.4-б). Такой эффект, очевидно, связан с изменением размера островков в нормальном по отношению к плоскости подложки направлении, то есть с формированием островков в виде сфероидов с различным аспектным соотношением. Положение пика квадрупольного резонанса почти не меняется с изменением h_{eff} , а для наиболее тонких участков наноостровковой плёнки $Au_{(NP)}/GGG$ квадрупольный резонанс не наблюдается.

На рис. 5.5 показаны результаты исследования морфологии поверхности наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG, после термоактивированной грануляции при температуре 850°C в течение 10 мин. Как видно из представленных рисунков температура отжига существенно влияет на параметры морфологии островкового покрытия. Так же видно, что для всех образцов величина максимума распределения линейно зависит от величины эффективной толщины h_{eff} (рис. 5.5-т). Значение критического размера островка для данного образца составляет 52.4 нм.

Спектры пропускания плёнки $Au_{(NP)}/GGG$, гранулированной при температуре 850°С, показаны на рис. 5.6. Отличие от предыдущего образца составляет положение пика дипольного резонанса для наиболее толстых участков покрытия (рис. 5.6-а), а так же сдвиг участка "красного" смещения дипольного резонанса в область меньших h_{eff} (рис. 5.6-б).



Рис. 5.5 – РЭМ-исследование (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности на разных участках островковой плёнки Au_(NP)/GGG с градиентом h_{eff} ($T_{TAG} = 850^{\circ}$ C). (а–р) – различные участки градиента h_{eff} (на вставках – разброс островков по размерам: столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса). (с) – изменение h_{eff} вдоль градиента в точках исследования. (т) – зависимость максимума распределения от h_{eff} .



Рис. 5.6 – Спектры оптического пропускания наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG ($T_{TAG} = 850^{\circ}$ С) для различных значений h_{eff} вдоль градиента (а). Зависимость положения плазмонных пиков от h_{eff} (б).

На рис. 5.7 представлены результаты РЭМ-исследования (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG с градиентом *h_{eff}* после грануляции (950°C, 10 мин).

Общий характер изменения морфологии вдоль градиента *h_{eff}* аналогичен результатам полученным для образцов гранулированных при 750°С и 850°С, отличается лишь статистика распределения островков по размерам. Критический размер островка для данного покрытия составляет 25.3 нм.

На рис. 5.8-а показаны спектры пропускания в различных участках градиента h_{eff} наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG после ТАГ при температуре 950°C в течение 10 мин. По сравнению с образцами, гранулированными при 750°C и 850°C, для данной плёнки наблюдается "синее" смещение пиков дипольного плазмонного резонанса с незначительным замедлением в области, где при низких температурах отжига наблюдалось "красное" смещение (рис. 5.8-б). Так же следует отметить, что в диапазоне эффективных толщин 3.9–1.6 нм при уменьшении h_{eff} наблюдается уменьшение высоты плазмонного пика.



Рис. 5.7 – РЭМ-исследование (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности на разных участках островковой плёнки Au_(NP)/GGG с градиентом h_{eff} (T_{TAG} = 950°C).
(а–р) – различные участки градиента h_{eff} (на вставках – разброс островков по размерам: столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса). (с) – изменение h_{eff} вдоль градиента в точках исследования. (т) – зависимость максимума распределения от h_{eff}.



Рис. 5.8 – Спектры оптического пропускания наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG ($T_{TAG} = 950^{\circ}$ С) для различных значений h_{eff} вдоль градиента (а). Зависимость положения плазмонных пиков от h_{eff} (б).

В таблице 5.2 приведены параметры морфологии различных наноостровковых покрытий в исследуемых областях по результатам анализа РЭМ-снимков (рис. 5.3, рис. 5.5, рис. 5.7).

Указанные в таблице 5.2 данные эффективной толщины h_{eff} получены микроскопическим методом на основании статистического анализа РЭМ-снимков. Поскольку все образцы (таблица 5.2) были получены в едином цикле напыления, то параметры градиента h_{eff} могут быть усреднены. На рис. 5.9 приведена зависимость изменения усреднённого по трём образцам h_{eff} вдоль градиента в точках исследования.



Рис. 5.9 – Профиль градиента *h_{eff}*(*N*_{Step}) исследованных плёнок Au_(NP)/GGG (усреднение по трём образцам, точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая кривая).

| Шаг | Эффективная | Концетрация | Дисперсия | Максимум | | | | | |
|---|------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|--|--|--|--|--|
| (мм) | толщина h_{eff} (нм) | островков (µm ⁻²) | островков (нм) | дисперсии (нм) | | | | | |
| Плёнка Au _(NP) /GGG, $T_{TAG} = 750^{\circ}$ С. $\tau_{TAG} = 10$ мин. | | | | | | | | | |
| 1 | 14.8 | 3.4 | 50-450 | 243 | | | | | |
| 2 | 12.3 | 4.2 | 50-450 | 218 | | | | | |
| 3 | 11.3 | 4.6 | 50-450 | 198 | | | | | |
| 4 | 9.1 | 5.6 | 50-400 | 170 | | | | | |
| 5 | 7.3 | 6.4 | 50-300 | 155 | | | | | |
| 6 | 6 | 7.6 | 50-300 | 126 | | | | | |
| 7 | 5.3 | 7.7 | 50-300 | 120 | | | | | |
| 8 | 4.8 | 7.8 | 50-200 | 114 | | | | | |
| 9 | 4.7 | 8 | 50-200 | 110 | | | | | |
| 10 | 4.5 | 8.2 | 50-200 | 106 | | | | | |
| 11 | 3.3 | 9.3 | 50-200 | 92 | | | | | |
| 12 | 3 | 9.5 | 50-200 | 88 | | | | | |
| 13 | 1.5 | 10.1 | 50-150 | 65 | | | | | |
| 14 | 1 | 14.2 | 50-100 | 50 | | | | | |
| Плёнка Au _(NP) /GGG, $T_{TAG} = 850$ °С, $\tau_{TAG} = 10$ мин. | | | | | | | | | |
| 1 | 13.2 | 3.6 | 100-450 | 230 | | | | | |
| 2 | 11.8 | 4 | 100-400 | 225 | | | | | |
| 3 | 10.7 | 4.4 | 100-300 | 215 | | | | | |
| 4 | 10.3 | 5.4 | 50-300 | 200 | | | | | |
| 5 | 9.6 | 6.5 | 50-300 | 185 | | | | | |
| 6 | 6.8 | 7.1 | 50-200 | 148 | | | | | |
| 7 | 6.3 | 9 | 50-200 | 127 | | | | | |
| 8 | 5.7 | 8.5 | 50-200 | 125 | | | | | |
| 9 | 4.5 | 7.9 | 50-200 | 122 | | | | | |
| 10 | 4.3 | 8 | 50-200 | 120 | | | | | |
| 11 | 3.3 | 7.2 | 50-200 | 105 | | | | | |
| 12 | 3 | 8.3 | 50-200 | 100 | | | | | |
| 13 | 2.9 | 10.3 | 50-200 | 90 | | | | | |
| 14 | 2.8 | 12 | 50-150 | 84 | | | | | |
| Плёнка Au _(NP) /GGG, $T_{TAG} = 950$ °С, $\tau_{TAG} = 10$ мин. | | | | | | | | | |
| 1 | 15.2 | 4.4 | 50-300 | 237 | | | | | |
| 2 | 10.4 | 4.6 | 50-300 | 213 | | | | | |
| 3 | 8.9 | 5.3 | 50-300 | 190 | | | | | |
| 4 | 7.8 | 7.9 | 50-200 | 150 | | | | | |
| 5 | 6 | 8.4 | 50-200 | 132 | | | | | |
| 6 | 4.9 | 8.7 | 50-200 | 115 | | | | | |
| 7 | 4 | 8.8 | 50-200 | 108 | | | | | |
| 8 | 3.4 | 10.1 | 50-200 | 97 | | | | | |
| 9 | 3.3 | 12.5 | 50-150 | 90 | | | | | |
| 10 | 3 | 13.8 | 50-150 | 85 | | | | | |
| 11 | 2.8 | 16.9 | 50-150 | 78 | | | | | |
| 12 | 2.1 | 19 | 50-100 | 65 | | | | | |
| 13 | 1.5 | 29.4 | 50-100 | - | | | | | |
| 14 | 1 | 30.2 | 50 | - | | | | | |

Таблица 5.2 – Параметры морфологии островковых плёнок Au_(NP)/GGG.



На рис. 5.10 представлены РЭМ-снимки (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности композитной структуры Bi:YIG/Au_(NP)/GGG [139, 140].



Данная структура была получена методом напыления плёнки Ві-замещённого феррит-граната (Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O₁₂) толщиной 100 нм на поверхность

наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG с градиентом h_{eff}, гранулированной при 950°C. температуре Для кристаллизации плёнки феррит-граната полученная композитная структура Bi:YIG/Au_(NP)/GGG была отожжена при $T = 680^{\circ}C$ в течение 20 мин. На вставках к снимкам показаны участки поверхности наноостровковой плёнки Au(NP)/GGG до напыления граната. Как видно из представленных снимков после нанесения гранатовой плёнки размеры островков в среднем увеличились. Это свидетельствует о том, что металлические наночастички находятся в диэлектрической «рубашке» из феррит-граната. Об этом свидетельствует так же потеря контрастности на снимках (под действием электронного пучка диэлектрик электризуется, что ухудшает фокусировку).

Примечательно, что для участка с наименьшей h_{eff} (рис. 5.10-р) отдельные наноостровки Au практически не разрешаются, т.е. металлические наночастицы полностью покрыты диэлектрическим слоем феррит-граната.





Рис. 5.11 – Спектры пропускания композитной структуры Bi:YIG/Au_(NP)/GGG для различных участков градиента *h*_{eff} плёнки Au (а). Смещение плазмонных пиков при изменении *h*_{eff} плёнки Au (б).

В данных спектрах можно отметить ряд особенностей. Во-первых, в диапазоне длин волн 400–550 нм наблюдается сильное уменьшение коэффициента пропускания, вызванное объёмным поглощением плёнки феррит-граната. Во-вторых, наблюдается сильно смещение плазмонных пиков в красную область по сравнению со спектрами до напыления граната (см. рис. 5.8), что связано с влиянием диэлектрической гранатовой оболочки ($\varepsilon = 5.817 + 0.0938i$) на металлических наночастицах. В-третьих, на спектрах присутствуют три плазмонных пика. Два из них соответствуют дипольному и
квадрупольному плазмонным резонансам. Природа третьего пика очевидно обусловлена влиянием матрицы из магнитного диэлектрика (плёнка феррит-граната). В частности, природа данного плазмонного резонанса может быть обусловлена дипольдипольным взаимодействием соседних плазмонных осцилляторов.

Таким образом, видно, что для сплошных сверхтонких металлических плёнок локализованные плазмонные колебания не реализются. Напротив, в наноостровковых плёнках возможно существование локализованных плазмонных состояний, имеющих собственную частоту осцилляций, что наблюдается в спектрах пропускания в виде поглощения энергии возбуждающего поля на резонансных частотах. При этом, собственная частота плазмонных осцилляций зависит от многих факторов, таких как размеры и форма металлических наночастиц, топология их размещения, диэлектрическое окружение и т.д.

5.3 Анализ резонансных свойств электронной плазмы сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

В качестве параметров, описывающих резонансные свойства электронной плазмы (локализованных плазмон-поляритонов), анализировались: глубина резонансного пика ΔT в относительных единицах (доля интенсивности падающего пучка), добротность резонансного пика Q (определяется как $k/\Delta k_{(0.5\Delta T)}$, отношение волнового числа световой волны резонансной частоты, к разбросу волновых чисел на полувысоте резонансного пика), размерный фактор резонансного пика $\Delta T/\Delta\lambda_{(0.5\Delta T)}$, который определяется как отношение глубины пика к его ширине на полувысоте, и резонансная частота электронной плазмы v_{res} .

На рис. 5.12 представлены результаты анализа параметров локализованных ППР полученных на образце наноостровковой градиентной плёнки Au после ТАГ (750°С, 10 мин) на участках с различной h_{eff} .

Как видно из представленных рисунков для плёнки, отожжённой при 750°С, с увеличением h_{eff} глубина плазмонного «дипольного» пика уменьшается, а глубина «квадрупольного» пика увеличивается до $h_{eff} = 6$ нм, после чего принимает постоянное значение близкое к 0,07 (рис. 5.12-а).

Добротность плазмонных пиков (рис. 5.12-б) в зависимости от величины h_{eff} меняется не монотонно. Так для «квадрупольного» резонанса с ростом h_{eff} добротность сначала резко падает что связано с увеличением глубины и, как следствие, ширины пика, далее имеется «полочка» (диапазон толщин 4,5 – 9 нм) для которой Q сохраняет

постоянное значение, при значениях h_{eff} свыше 9 нм добротность «квадрупольного» резонанса снова начинает уменьшаться за счёт увеличения ширины резонансного пика. Зависимость добротности «дипольного» резонанса от h_{eff} имеет характерную точку минимума (около 4,5 нм) при этом отклонения h_{eff} от данной точки как в меньшую, так и в большую стороны приводят к увеличению добротности. Следует отметить, что при малых h_{eff} добротность «дипольного» пика существенно меньше чем «квадрупольного», однако высота «дипольного» пика (резонансное поглощение) больше.



Рис. 5.12 – Параметры локализованных ППР в наноостровковой градиентной плёнке Au_(NP)/GGG после грануляции (750°С, 10 мин) на участках с различной *h_{eff}*: глубина резонансного пика (а), добротность резонансного пика (б), размерный фактор (в), резонансная частота (г).

Последнее утверждение можно наглядно продемонстрировать при сравнительном анализе зависимостей размерного фактора $\Delta T/\Delta\lambda_{(0.5\Delta T)}$ от h_{eff} (рис. 5.12в). Видно, что значение размерного фактора для «дипольного» резонанса резко убывает с увеличением h_{eff} , при этом для малых h_{eff} он значительно превышает аналогичный показатель для «квадрупольного» резонанса. Зависимость $\Delta T/\Delta\lambda_{(0.5\Delta T)}$ от h_{eff} для «квадрупольного» резонанса имеет точку максимума и принимает наибольшее значение при эффективной толщине 6 – 8 нм, при этом превышает аналогичный параметр для «дипольного» резонанса.

Зависимость резонансной частоты электронной плазмы v_{res} .от h_{eff} показана на рис. 5.12-г. Как видно из представленного графика собственные частоты электронной плазмы наноостровковых металлических плёнок золота лежат в диапазоне сотен терагерц. При этом собственная (резонансная) частота v_{res} существенно зависит от h_{eff} , т.е. от размеров металлических наноостровков. Следует так же обратить внимание, что собственные частоты дипольных и квадрупольных колебаний так же существенно отличаются, что наиболее явно проявляется для больших значений h_{eff} .

Зависимость от h_{eff} параметров локализованного плазмон-поляритонного резонанса для градиентной наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG после ТАГ (850°С, 10 мин) показана на рис. 5.13.



Рис. 5.13 – Параметры локализованных ППР в наноостровковой градиентной плёнке Au_(NP)/GGG после грануляции (850°C, 10 мин) на участках с различной *h_{eff}*: глубина резонансного пика (а), добротность резонансного пика (б), размерный фактор (в), резонансная частота (г).

Как видно на рис. 5.13-а с увеличением h_{eff} глубина «дипольного» пика монотонно уменьшается, а «квадрупольного» увеличивается. Добротность «дипольного» ППР (рис. 5.13-б) так же имеет точку минимума (около 4 нм). При этом для малых h_{eff} значение Q хоть и увеличивается, но всё же оно гораздо меньше аналогичного показателя для «квадрупольного» резонанса, в то время как для больших h_{eff} значения Q «дипольного» и «квадрупольного» резонансов становятся сопоставимыми. При этом характерно, что зависимость $Q(h_{eff})$ для «квадрупольного» резонанса так же имеет экстремум (максимум) в районе 6 нм, что не наблюдалось для плёнки гранулированной при 750°С (рис. 5.12-б).

Общий характер изменений размерного фактора $\Delta T/\Delta\lambda_{(0.5\Delta T)}$ от h_{eff} (рис. 5.13-в) аналогичен образцу гранулированному при 750°С (рис. 5.12-в). Отличие составляет положение максимума зависимости для «квадрупольного» резонанса (7,5 – 9,5 нм) и небольшое изменение абсолютных величин параметра для обоих типов резонанса.

На рис. 5.14 показаны свойства локализованных ППР в зависимости от h_{eff} для градиентной плёнки Au_(NP)/GGG после ТАГ (950°С, 10 мин). Общий характер зависимостей подобен двум описанным выше случаям (ТАГ при 750°С и 850°С), однако имеются характерные отличия.

Так при анализе изменений глубины резонансного пика ΔT для различных значений h_{eff} видно (рис. 5.14-а), что при малых значениях эффективной толщины менее 3 нм глубина «дипольного» пика начинает уменьшаться, однако размерный фактор $\Delta T/\Delta\lambda_{(0.5\Delta T)}$ увеличивается (рис. 5.14-в), что свидетельствует об уменьшении ширины пика. Последнее утверждение так же подтверждается увеличением добротности Q «дипольного» резонанса (рис. 5.14-б). Следует так же отметить, что для данного образца в области малых значений h_{eff} добротность «дипольного» пика является наибольшей, а «квадрупольного» – наименьшей.

Для «квадрупольного» пика зависимость размерного фактора $\Delta T/\Delta\lambda_{(0.5\Delta T)}$ от эффективной толщины h_{eff} является монотонной и не имеет точки максимума (в отличие от образцов гранулированных при 750°С и 850°С).

Так же следует отметить, что температура отжига наноостровковых плёнок Au слабо влияет на собственную (резонансную) частоту квадрупольных колебаний электронной плазмы, однако существенно влияет на частоту дипольных колебаний.



Рис. 5.14 – Параметры локализованных ППР в наноостровковой градиентной плёнке Au_(NP)/GGG после грануляции (950°С, 10 мин) на участках с различной *h_{eff}*: глубина резонансного пика (а), добротность резонансного пика (б), размерный фактор (в), резонансная частота (г).

На рис. 5.15 показаны результаты анализа резонансных свойств электронной плазмы нанокомпозита Bi:YIG/Au_(NP)/GGG, полученного посредством нанесения плёнки магнитного диэлектрика (Bi-замещённого феррит-граната Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O₁₂) толщиной 100 нм на поверхность наноостровковой плёнки Au_(NP)/GGG (ТАГ 950°С, 10 мин).

Как отмечалось выше, наиболее характерной особенностью резонансных свойств такой системы является наличие трёх резонансов и сильное смещение резонансных частот (рис. 5.15-г). Однако подробный анализ параметров ППР выявил и другие характерные особенности.



Рис. 5.15 – Параметры локализованных ППР в нанокомпозите Bi:YIG/Au_(NP)/GGG: глубина резонансного пика (а), добротность резонансного пика (б), размерный фактор (в), резонансная частота (г).

По характерным признакам пиков ППР удалось идентифицировать природу двух резонансов («дипольный» и «квадрупольный»). Природа третьего пика однозначно не установлена, однако, анализируя характер зависимостей параметров ППР от *h*_{eff} можно увидеть характерное сходство со свойствами «квадрупольного» резонанса, отличие составляют лишь резонансные частоты. Таким образом, можно выдвинуть гипотезу о природе «неизвестного» резонанса, как резонанса на частоте колебаний связанных систем состоящих из соседних квадруполей. Подобная связь электромагнитной природы, очевидно, образовалась в результате нанесения слоя магнитодиэлектрика (феррит-гранат), диэлектрические и магнитные свойства которого и обусловили взаимодействие квадруполей.

Анализ параметров пиков ППР дал следующие результаты. Глубина ΔT пика «дипольного» резонанса (рис. 5.15-а) имеет характерный минимум при $h_{eff} = 4,2$ нм. Характерно, что при этой же толщине наблюдается увеличение глубины пика обусловленного взаимодействием квадруполей. Очевидно, резонанс на «мелких»

диполях был заглушен полями резонансных колебаний связанных систем «крупных» квадруполей. При этом так же возникает рост добротности Q «дипольного» резонанса, что обусловлено уменьшением глубины и, соответственно, ширины пика (рис. 5.15-б). Однако общий размерный фактор $\Delta T/\Delta\lambda_{(0.5\Delta T)}$ пика дипольного резонанса всё равно падает (рис. 5.15-в).

Следует отметить, что падение добротностей резонансных пиков при малых *h_{eff}* связано с «поглощением» соседнего затухающего пика, что приводит к исчезновению поглощённого и уширению поглотившего пиков.

Смещение собственных (резонансных) частот (рис. 5.15-б), вызванное изменением диэлектрических и магнитных свойств диэлектрического окружения резонирующей колебательной системы (электронная плазма в наноостровках Au), происходит в сторону уменьшения на величину $\Delta v \approx 100$ ТГц.

5.4 Исследование поверхностных резонансных плазмон-поляритонных состояний в тонких металлических плёнках.

Для определения свойств поверхностных плазмон-поляритонных состояний использован метод возбуждения и регистрации поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с использованием классической схемы Кретчмана (см. подраздел 2.7). Первоначальные исследования проводились на однородных по толщине плёнках. Резонансные кривые ППР для плёнок Аu толщиной 10, 20 и 40 нм представлены на рис. 5.16.



Рис. 5.16 – Резонансные кривые ППР для плёнок Au/SiO₂ различной толщины.

Как видно из представленных резонансных кривых, для плёнки Аи толщиной 40 нм наблюдается пик плазмонного резонанса [141]. Резонансный угол составляет 44.5°, что согласно (1.14) соответствует длине волны плазмон-поляритона $\lambda_{p-p} = 596.3$ нм. Величина поглощения интенсивности светового луча составляет 41.7%. Для плёнок Аи толщиной 10 и 20 нм чётко выраженный пик плазмонного резонанса отсутствует. Однако наблюдается заметное падение интенсивности отражённого луча при углах выше угла плазмонного резонанса плёнки Au 40 нм. При этом, для углов падения выше 46° уменьшение интенсивности отраженного луча достигает постоянного значения 36.5% для плёнки Аи толщиной 20 нм и 83% для плёнки Аи толщиной 10 нм. Следует отметить, что при отсутствии плёнки Au при углах выше угла полного внутреннего отражения (ПВО) падение интенсивности отсутствует. То есть уменьшение интенсивности света есть следствие поглощения энергии излучения в плёнке. Такой вид резонансной кривой свидетельствует 0 структурной неоднородности (наноостровковая структура) плёнок [142], что так же подтверждается видом спектральных зависимостей коэффициента пропускания (рис. 5.1).

Показатель добротности ППР (плёнка Au толщиной 40 нм) может быть представлен как $k/\Delta k$, где k – волновое число резонансной плазмон-поляритонной волны, а Δk – разброс волновых чисел на полувысоте резонансного пика. Расчётное значение добротности для плёнки Au толщиной 40 нм составляет 22.6.

Исследования поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) в градиентной плёнке Au на подложке SiO₂, дали следующие результаты (рис. 5.17). Исследования проводились в различных точках вдоль градиента *h*_{eff}.

На рисунке 5.17-а,б представлены нормированные резонансные кривые зависимости интенсивности отражённого луча от угла падения (в легенде указано значение h_{eff} в точке исследования). Видно, что для всех участков наблюдается пик ППР [141]. При этом «размытие» резонансного пика на самых тонких участках Au плёнки может свидетельствовать об островковой структуре сверхтонких участков исходной градиентной пленки [142]. На рисунках 5.17-в,г,д,е представлены основные параметры пиков ППР в зависимости от h_{eff} , такие как: значение резонансного угла, длина резонансной плазмон-поляритонной волны, интенсивность отражённого луча при условии резонанса и показатель добротности резонансного пика.

Следует обратить внимание, что совокупности точек на графиках (рис. 5.17в,г,д,е) можно условно разбить на три группы с характером зависимости близким к линейному. Очевидно, что наличие подобных групп точек обусловлено структурными особенностями покрытия, в котором возбуждаются поверхностные плазмонполяритонные волны.



Рис. 5.17 – Резонансные кривые ППР в плёнке Au/SiO₂ на различных участках вдоль градиента *h_{eff}* (а, б). Изменение резонансного угла ППР (в). Длина резонансной плазмон-поляритонной волны (г). Коэффициент отражения при условии резонанса (д). Изменение показателя добротности резонансных пиков ППР (е).

Так на участке 7 – 14,5 нм плёнка имеет относительно высокую структурную однородность и сплошность, что подтверждается общим видом чётких резонансных пиков. Резонансный угол и, соответственно, длина волны резонансного плазмон-поляритона меняется незначительно (в пределах 1%). Однако добротность ППР

существенно падает (ширина резонансного пика растёт) с уменьшением толщины плёнки Au, снижается так же и высота резонансного пика.

В диапазоне эффективных толщин 2 – 6 нм величина резонансного угла существенно увеличивается (длина волны ППР уменьшается) с уменьшением h_{eff} . При этом характер изменения высоты резонансного пика и его добротности при уменьшении h_{eff} аналогичен предыдущему участку, отличается лишь коэффициент пропорциональности. Подобные отличия связаны со структурными изменениями в плёнке и свидетельствуют о наличии в ней нанонеоднородностей.

При значениях h_{eff} менее 2 нм, структура плёнки является наноостровковой, что подтверждается видом резонансных кривых ППР и отражается в свойствах резонанса. В данном случае видно, что с уменьшением h_{eff} резонансный угол резко возрастает и в соответствии с (1.14) λ_{p-p} уменьшается.

Особого внимания при рассмотрении заслуживает зависимость резонансного коэффициента отражения R (Resonance reflection) от эффективной толщины плёнки Au/SiO₂ (рис. 5.17-д). Она так же имеет 3 чётко выраженных линейных участка. Минимальные значения R наблюдается на «толстых» участках градиентной плёнки Au/SiO₂, для которых характерно малое затухание и высокая добротность ПП волн.

Резкий рост *R* в диапазоне толщин 6–2 нм вызван уменьшением взаимодействия оптического излучения с бегущими ПП волнами, обусловленным началом спонтанной грануляции плёнки. По этой же причине происходит и спад добротности ППР.

В диапазоне толщин менее 2 нм наблюдается резкий спад коэффициента отражения, что свидетельствует об эффективном взаимодействия света с полностью гранулированной островковой структурой плёнки. Добротность для данного участка определить невозможно (условно принята за 0), так как правый край резонансной кривой ППР выходит за пределы области исследования и видимый край лежит ниже полувысоты резонансного пика. Возможным объяснением этого эффекта является возбуждение ЛППР (локализованных плазмонов) на отдельных «изолированных» островках. Таким образом коэффициент отражения будет уменьшаться с толщиной, т.к. вероятность образования изолированных островков с уменьшением h_{eff} будет увеличиваться.

Следует обратить внимание, что добротность резонансных пиков для поверхностных «бегущих» плазмон-поляритонов, полученных на поверхности сплошной наноостровковой плёнки с использованием схемы Кретчмана, гораздо выше добротности аналогичных резонансных пиков для локализованных плазмон-

поляритонов. Как видно из рис. 5.12-5.14 добротность дипольной моды ЛППР в пленках Au_(NP)/GGG не превышает нескольких единиц, в то время как добротность бегущих ПП составляет уже десятки единиц. Именно с этим и связано уменьшение добротности при перколяционном переходе к островковой структуре.

Краткие выводы.

1. Анализ морфологии поверхности наноостровковых плёнок Au_(NP)/GGG показал, что наиболее вероятный диаметр островка *d_{max}* (максимум распределения) линейно зависит от эффективной толщины *h_{eff}* плёнки. При этом, экстраполяция аппроксимирующей прямой до пересечения с осью ординат позволяет определить наименьший возможный (критический) размер островка при данных термодинамических условиях синтеза.

2. Для участков градиентного покрытия $Au_{(NP)}/GGG$ с наибольшей h_{eff} (содержащих наиболее крупные островки) в спектрах пропускания обнаружены два резонансных пика. Один из пиков связан с дипольным плазмонным резонансом, а второй – с квадрупольным. При этом изменение эффективной толщины покрытия существенно влияет на положение пика дипольного резонанса и слабо влияет на положение квадрупольного резонанса.

3. Спектр частот дипольной моды локализованного ППР в металлических наноостровковых плёнках $Au_{(NP)}/GGG$ лежит в диапазоне 300-520 ТГц. С уменьшением $h_{eff}(d_{max})$ резонансная частота v_{res} увеличивается, испытывая «голубой» сдвиг, при всех температурах ТАГ. Однако в диапазоне толщин 4–8 нм наблюдается обратная зависимость. Указанная аномалия уменьшается с увеличением T_{TAG} . Данный эффект связан с изменением размера островков в нормальном по отношению к плоскости подложки направлении, то есть с формированием островков в виде полусфероидов с различным аспектным соотношением.

4. Интенсивность дипольной моды с уменьшением h_{eff} (d_{max}) растет и достигает максимальной величины 0.35 при минимальных толщинах 2 – 4 нм при всех режимах ТАГ. Рост интенсивности связан с увеличением поверхностной концентрации островков и уменьшением дисперсии их размеров при уменьшении h_{eff} .

5. Спектр частот квадрупольной моды локализованного ППР в металлических наноостровковых плёнках Au_(NP)/GGG в отличие от дипольной моды изменяется с толщиной незначительно (в пределах 5%) и лежит в узком диапазоне 550 – 580 ТГц для всех температур ТАГ.

6. Интенсивность квадрупольного резонанса сравнима с интенсивностью дипольного резонанса при больших значениях h_{eff} и существенно ниже при малых. Так же, начиная с некоторой критической толщины h_{eff} она падает при всех температурах ТАГ (чем выше T_{TAG} , тем больше критическая h_{eff}). Квадрупольный резонанс полностью исчезает при определенной h_{eff} , кот также увеличивается с T_{TAG} .

7. Добротность квадрупольной моды локализованного ППР выше, чем дипольного и увеличивается с уменьшением h_{eff} . Оптимальной температурой грануляции является наивысшая температура отжига 950°С, поскольку при ней реализуется более однородная с точки зрения дисперсии и поверхностной концентрации островковая структура покрытия и наблюдаются максимальные значения плазмонной резонансной добротности.

8. Возбуждение резонансных плазмонных колебаний в нанокомпозитной пленке Bi:YIG/Au_(NP)/GGG показало, что резонансные частоты дипольной и квадрупольной мод ППР под воздействием магнитодиэлектрика уменьшаются примерно на 100 ТГц по сравнению с чистой плёнкой Au_(NP)/GGG.

9. В нанокомпозитной пленке Bi:YIG/Au_(NP)/GGG появляется дополнительная плазмонная мода, спектр которой лежит в промежуточном диапазоне частот 350-450 ТГц. Возникновение дополнительной моды связано с резонансным возбуждением плазмонных колебаний связанных систем (взаимодействие соседних квадруполей через слой гранатового магнитодиэлектрика).

10. При уменьшении эффективной толщины сплошной сверхтонкой плёнки Au/SiO₂ от 15 до 1.5 нм наблюдается уменьшение добротности и высоты пика поверхностного ППР, а значение резонансного угла смещается в область больших значений. Для плёнок с эффективной толщиной менее 1.5 нм структура покрытия является неоднородной и чёткий резонансный пик поверхностного ППР отсутствует.

11. Для сплошных сверхтонких металлических плёнок наблюдается возникновение резонансных поверхностных плазмон-поляритонов, однако в спектрах пропускания не наблюдаются пики связанные с возникновением локализованных плазмонов. Для наноостровковых плёнок наблюдается возникновение локализованных резонансных плазмонов, однако отсутствуют пики поверхностных плазмон-поляритонов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод «тонкой заслонки» для синтеза сверхтонких и наноостровковых градиентных покрытий, который может быть реализован для широкого класса методов вакуумного осаждения, различных осаждаемых материалов и типов подложек. Использование данного метода позволило провести систематические сравнительные исследования влияния размерных эффектов на электрофизические, оптические и плазмонные свойства сверхтонких и наноостровковых плёнок широкого ряда металлов.

2. Показано, что образование наноостровков при термоактивированной грануляции сверхтонких плёнок происходит в результате активации поверхностной самодиффузии и образования поверхностного «квазижидкого» слоя. При этом на общую динамику грануляции оказывают влияние диффузионные процессы как на поверхности плёнки, так и на интерфейсе «плёнка-подложка».

3. На примере плёнок Pd/Si показано, что при формировании наноостровковых структур методом термоактивированной грануляции существует минимальная эффективная толщина исходного покрытия, ниже которой образование наноостровков не происходит.

4. Исследования динамики изменения электрической проводимости в процессе синтеза наноструктурированных покрытий выявили эффект спада проводимости после прекращения осаждения. Установлено, что данный эффект существенно зависит от температуры плавления осаждаемого металла и связан, в наноструктурирования основном, с процессами В результате минимизации поверхностной энергии покрытия.

5. Температурная зависимость проводимости сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий при первичном нагреве образцов имеет три области с разным характером изменения проводимости (зависимость имеет *N*-образный вид): две области с активационным характером роста проводимости, разделённые областью спада проводимости, обусловленного термоактивированной грануляцией покрытия. При повторных циклах нагрева область спада проводимости отсутствует.

6. При циклическом нагревании-охлаждении островковых плёнок в приложенном электрическом поле обнаружено явление температурного гистерезиса проводимости, связанное с термическими и ионно-полевыми процессами.

157

7. Предложена модель прыжкового механизма переноса заряда с переменной длиной прыжка в островковых металлических плёнках, которая поясняет зависимость энергии активации прыжковой проводимости от межостровкового расстояния, а также получена функция распределения межостровковых расстояний по размерам.

8. Показано, что резонансные свойства локализованных плазмонполяритонных состояний, в наноостровковой плёнке Au_(NP)/GGG, существенно зависят условий термоактивированной грануляции, размерных ОТ факторов И магнитодиэлектрического В окружения. нанокомпозите Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O₁₂/Au_(NP)/GGG наблюдаются сильный «красный» сдвиг размерных зависимостей резонансных частот дипольных и квадрупольных типов плазмонных колебаний и появление дополнительной колебательной моды.

9. Эффективность резонансного возбуждения поверхностных плазмонполяритонов существенно меняется при переходе структуры плёнки Au/SiO₂ от однородной к наноостровковой, что выражается в резком уменьшении добротности плазмон-поляритонного резонанса за счёт размытия резонансного пика и сопровождается увеличением оптического поглощения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емелин Е.В. Механизм чувствительности МДП-сенсоров и возможности их использования в качестве чувствительных элементов газоанализаторов : автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук : спец. 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" / Емелин Евгений Валерьевич. – М., 2008. – 31 с.

Антоновец И.А. Применение тонких пленок. / И.А. Антоновец, Л.Н.
 Котов, С.В. Некипелов, Е.Н. Карпушов // Журнал технической физики. – 2004. – № 11.
 – С. 102 – 108.

Балюба В.И. Сенсоры аммиака на основе диодов Pd-n-Si / В.И. Балюба,
 В.Ю. Грицык, Т.А. Давыдова [и др.] // Физ. и техн. полупроводников. – 2005. – Т. 39, №
 2. – С. 285–288.

4. Делендик К.И. Методы формирования тонкоплёночных палладиевых мембран на носителях для получения чистого водорода / К.И. Делендик, О.Л. Войтик, И.Л. Григоришин // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – Т. 39, № 7. – С. 34–37.

5. Peng Sh. A Facile Synthesis of Monodisperse Au Nanoparticles and Their Catalysis of CO Oxidation / Sheng Peng, Youngmin Lee, Chao Wang, Hongfeng Yin, Sheng Dai, and Shouheng Sun // Nano Res. – 2008. – V. 1. – P. 229–234.

 Renzas J.R. Rhodium Nanoparticle Shape Dependence in the Reduction of NO by CO / James Russell Renzas, Yawen Zhang, Wenyu Huang, Gabor A. Somorjai // Catal Lett. – 2009. – V. 132. – P. 317–322.

Levanova S.V. Selective Hydrogenation with the Use of Nanocatalysts / S.V.
 Levanova, E.M. Sul'man, A B. Sokolov, E.L. Krasnykh, I.L. Glazko, A.V. Kenzin, and
 V.A. Pozdeev // Russian Journal of Applied Chemistry, – 2009. – V. 82, N. 5. – P. 884–888.

8. Kake Z. Self-Assembled Materials for Catalysis / Kake Zhu, Donghai Wang, and Jun Liu // Nano Res, – 2009. – N. 2. – P. 1–29.

9. Mackenzie K. Nano-Catalysts and Colloidal Suspensions of Carbo-Iron for Environmental Application / K. Mackenzie, H. Hildebrand, F.-D. Kopinke // NSTI-Nanotech, – 2007. – V. 2. – P. 639–642.

10. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев, А.А. Ремпель – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с. – (Монография).

Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И.
 Гусев – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с. – (Монография).

Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев. – М.:
 ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 224 с. – (Монография).

13. Погосов В.В. Основи нанофізики і нанотехнологій: електронний підручник / В.В. Погосов, Г.В. Корніч, Є.В. Васютін [та ін.] – Запорізький національний технічний університет, 2008. – 630 с.

14. Marikutsa A.V. CO and NH₃ sensor properties and paramagnetic centers of nanocrystalline SnO₂ modified by Pd and Ru / A.V. Marikutsa, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, E.A. Konstantinova, D.A. Grishina, D.M. Deygen // Thin Solid Films. -2011. - V.520. - P.904-908.

Фреїк Д.М. Технологічні аспекти нанокластерних і нанокристалічних структур (огляд) / Д.М. Фреїк, Б.П. Яцишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 7-24.

16. Минайчев В.Е. Вакуумное оборудование для нанесения пленок / Виктор Егорович Минайчев. – М.: «Машиностроение», 1978. – 60 с.

17. Технология тонких пленок: справочник в 2 т. / (под ред. Л.Майссела,
Р. Глэнга) [пер с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолок] – М.: "Сов. Радио", 1977. –
Т.1. 1977. - 664 с.

Технология тонких пленок: справочник в 2 т. / (под ред. Л.Майссела,
 Р. Глэнга) [пер с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолок] – М.: "Сов. Радио", 1977. –
 Т.2. 1977. – 768 с.

19. Минайчев В.Е. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники [в 10 кн.] / В.Е. Минайчев. – М.:Высш. шк., 1989. – Кн. 6 Нанесение пленок в вакууме. – 1989. – 110 с.

20. Панфилов Ю. Нанесение тонких пленок в вакууме / Ю. Панфилов // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 3. – С. 76 – 80.

21. Иванов А. Технология напыления тонких пленок / А. Иванов // Современная светотехника. – 2010. – № 1. – С. 45 – 48.

 Ткачев А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: монография / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М. : "Издательство Машиностроение-1", 2007. – 316 с.

23. Берлин Е.В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. – М.: Техносфера, 2007. – 176 с.

24. Павлов Л.П. Методы измерений параметров полупроводникових материалов / Л.П. Павлов. – М.: Высшая школа, 1987. – 240 с.

25. Волькенштейн Ф.Ф. Хемостимулированная люминесценция полупроводников / Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, В.А. Соколов. – М.: Наука, 1976. – 278 с.

26. Baskaran A. Mechanisms of Stranski-Krastanov growth / Arvind Baskaran and Peter Smereka // J. of Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 044321 (6pp).

27. Никифоров А.И. Рост и структура наноостровков Ge на атомарно-чистой поверхности окиси Si / А.И. Никифоров, В.В. Ульянов, О.П. Пчеляков, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский // Физика твёрдого тела. – 2004. – Т. 46, вып. 1. – С. 80–82.

28. Бембель А.Г. Компьютерное моделировани роста субмикронных островковых плёнок с учётом атомистической структуры твёрдой поверхности / А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь, М.В. Самсонов // Вестник ТвГУ, серия «физика». – 2009. – вып. 6. – С. 98–106.

29. Судзуки К. Аморфные металлы / Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. [пер. с япон. Е.И. Поляка]. – М.: «Металлургия», 1987. – 328 с.

30. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела / Ч. Киттель [пер с четв. америк. изд. А.А. Гусева и А.В. Пахнева, под общ. ред. А.А. Гусева] – М.: Гл. ред. физ.мат. лит., 1978. – 792 с.

Павлов П.В. Физика твердого тела / Павлов П.В., Хохлов А.Ф. – М.:
 Высшая школа, 2000. – 497с.

Шалимова К.В. Физика полупроводников / Шалимова К.В. – М.:
 Энергоатомиздат, 1985. — 392 с.

 Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Комник Ю.Ф. – М.: Атомиздат, 1979. – 264с.

Булыгина Е.В. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование / Булыгина Е.В., Макарчук В.В., Панфилов Ю.В., Оя Д.Р., Шахнов В.А. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2006. – 80 с.

35. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц / Непийко С.А. – К.: Наукова думка, 1985. – 247с. – (Монография).

36. Гладских И.А. Оптические и фотоэлектрические свойства самоорганизованных плазмонных наноструктур: дис. на соиск. уч. степени канд. физ.мат. наук : спец. 01.04.05 "Оптика" / Гладских Игорь Аркадьевич – СПб., 2014. – 100 с.

 Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий / Г.В. Розенберг. – Москва, 1958. – 570 с. Салихов Р.Б. Перенос заряда в тонких полимерных пленках / Р.Б.
 Салихов, А.Н. Лачинов, А.А. Бунаков // Физика твердого тела. – 2007. – № 1. – С.179 – 183.

Фатеев М.П. Теория прыжкового переноса в неупорядоченных системах /
 М.П. Фатеев // Физика твердого тела. – 2010. – № 6. – С. 1053 – 1059.

40. Болтаев А.П. Активационная проводимость в островковых металлических пленках / А.П. Болтаев, Н.А. Пенин, А.О. Погосов, Ф.А. Пудонин // ЖЭТФ. – 2004. - № 4. – С. 954 – 961.

41. Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения / Стефан А. Майер [Пер. с англ. Т.С. Нечаевой, Ю.В. Колесниченко, под ред. С.С. Савинского]. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2011. – 296 с.

42. Киттель Ч. Квантовая теория твёрдых тел / Ч. Киттель [Пер. с англ. А.А. Гусева]. – М.: Наука. – 1976. – 492 с.

43. McPeak K.M. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes / Kevin M. McPeak, Sriharsha V. Jayanti, Stephan J. P. Kress, Stefan Meyer, Stelio Iotti, Aurelio Rossinelli, and David J. Norris // ACS Photonic. – 2015. – V. 2, N. 3. – P. 326–333.

44. Костюкевич Е.В. Оптимизация эксплуатационных характеристик преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса / Е.В. Костюкевич, С.А. Костюкевич // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2014, – Вып. 49. – С. 60–68.

45. Белотелов В.И. Плазмонные гетероструктуры и фотонные кристаллы с перестраиваемыми оптическими свойствами / Диссертация на соиск. уч. ст. доктора физ.-мат. наук, спец. 01.04.03 — радиофизика. – М. – 2012. – 301 с.

46. Москаленко Б.В. Усиление эффекта Гуса-Хенхен поверхностными волнами в одномерных фотонных кристаллах / Б.В. Москаленко, И.Б. Соболева, А.А. Федянин // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 91, № 8. – С. 414-418.

47. Каганович Э.Б. Структура и оптические свойства пористых плёнок золота и серебра, полученных импульсным лазерным осаждением в вакууме / Э. Б. Каганович,
И. М. Крищенко, Э. Г. Манойлов, Н. П. Маслак-Гудима, В. В. Кременицкий // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 859—867.

48. Zhenmeng P. PtAu Bimetallic Heteronanostructures Made by Post-Synthesis Modification of Pt-on-Au Nanoparticles / Zhenmeng Peng and Hong Yang // Nano Res. – 2009. – N. 2. – P. 406–415. 49. Шевцова В.И. Положение полосы поверхностного плазмонного резонанса
в коллоидных растворах наночастиц серебра и золота / В.И. Шевцова, П.И. Гайдук //
Вестник БГУ. Сер. 1. – 2012.– № 2, – С. 15–18.

50. Чехонина С.В. Исследование плазмон-поляритонного резонанса методом трансфер-матриц / С.В. Чехонина // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 232–235.

51. Егоров А.М. Использование золотых наночастиц в биомедицинских приложениях с использованием оптических методов / А.М. Егоров, В.М. Гукасов, А.И. Иванин, М.Ю. Рубцова, И.В. Яминский // Инноватика и экспертиза. – 2014. – Вып. 2(13). – С. 60–68.

52. Wriedt T. The Mie Theory / W. Hergert and T. Wriedt // Springer Series in Optical Sciences. – 2012. – V. 169. – P. 53 – 71.

53. Климов В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов // УФН. – 2008. – Т. 178,
 № 8. – С. 875–880.

54. Филатов Л.Д. Плазмон-поляритонные поверхностные волны на границе диэлектрика и нанокомпозита с металлическими включениями / Л.Д. Филатов, Д.Г. Санников, Д.И. Семенцов, Д.А. Евсеев // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, Вып. 7. – С. 1372–1378.

55. <u>Voronov</u> V.V. Internal segregation of nanoparticles irradiated by laser radiation / <u>V. V. Voronov</u>, <u>P. V. Kazakevich</u>, <u>A. V. Simakin</u>, <u>G. A. Shafeev</u> // JETP Lett. – 2004. – V. 80, N. 11. – P. 811–813.

56. Kelly K.L. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment / K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao and George C. Schatz // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 668-677.

57. Замчий А.О. Влияние плазмонных наночастиц и пленок золота на спектры пропускания тонких пленок субоксида кремния / Замчий А.О., Старинский С.В., Сафонов А.И., Буйко М.А., Баранов Е.А. // Современные проблемы науки и образования (электронный журнал). – 2014. – № 6. – [www.science-education.ru/ru/article/view?id=15975].

58. Барышев А.В. Магнитооптические эффекты в магнитных и плазмонных наноструктурах / Диссертация на соиск. уч. ст. доктора физ.-мат. наук, спец. 01.04.07 – физика конденсированного состояния. – СПб. – 2016. – 194 с.

59. Kolwas K. Plasmonic abilities of gold and silver spherical nanoantennas in terms of size dependent multipolar resonance frequencies and plasmon damping rates / K. Kolwas and A. Derkachova // Opto-Electr. Rev. – 2010. – V. 18, N. 4. – P. 421 (16pp).

60. Ченцова Е.И. Синтез наночастиц серебра на поверхности диэлектрической матрицы при термическом отжиге / И.Е. Ченцова, В.И. Дубовик, В.С. Ковивчак // Вестн. Омского ун-та. – 2012. – №2. – С. 110–114.

61. Shopa M. Imaging and manifestation of plasmons on gold spherical nanoantennas in near and far field regions / PhD thesis., Institute of Physics, Polish Academy of Science. – Warsaw. – 2013. – 85p.

62. Габ І.І. Кінетика диспергування при відпалі на повітрі золотих наноплівок, нанесених на оксидні матеріали / І.І. Габ, Б.Д. Костюк, ТВ. Стецюк, С.В. Дукаров, О.П. Кришталь // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2010. – Вып. 43. – С. 64–71.

63. Громов Д.Г. Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких плёнок меди / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов // Физика твёрдого тела. – 2007. – Т. 49, Вып. 1. – С. 172–178.

64. Громов Д.Г. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, Вып. 10. – С. 2012–2021.

65. Перекрёстов В.И. Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров аллюминия / В.И. Перекрёстов, А.В. Коропов, С.Н. Кравченко // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, Вып. 6. – С. 1131–1136.

66. Клюев В.В. Неразрушающий контроль и диагностика нанотехнологий и наноматериалов / В.В. Клюев, В.И. Матвеев // Контроль. Диагностика. – 2010. – № 10. – С. 3–13.

67. Shim E.S. Annealing effect on the structural and optical properties of ZnO thin film on InP / Eun Sub Shim, Hong Seong Kang, Seong Sik Pang, Jeong Seok Kang, Ilgu Yun, Sang Yeol Lee // Materials Science and Engineering B. – 2003. – N. 102. – P. 366–369.

68. Kalpana H.M Influence of annealing and thickness on the electrical properties of invar36 thin film for strain gauge applications / H.M Kalpana, V. Siddeswara Prasad and M.M Nayak // International Journal of Thin Films Science and Technology. – 2013. – V. 2, N. 3. – P. 155–161.

69. Habibi M.H. The Effect of Annealing on Structural, Optical and Electrical Properties of Nanostructured Tin Doped Indium Oxide Thin Films / Mohammad Hossein Habibi and Nasrin Talebian // Acta Chim. Slov. – 2005. – N. 52. – P. 53–59.

70. Parihar U. Effect of Film Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of CuInAlSe₂ Thin Films / U. Parihar, N. Padha and other // Proceedings of

The International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" (Alushta, AR Crimea), – 2013. – V. 2, N. 1. – P. 01PCSI29 (6 pp.).

71. Raoufi D. Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures / Davood Raoufi, Ahmad Kiasatpour, Hamid Reza Fallah, Amir Sayid Hassan Rozatian // Applied Surface Science. – 2007. – N. 253. – P. 9085–9090.

Raoufi D. The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films / Davood Raoufi, Taha Raoufi // Applied Surface Science. – 2009. – N. 255. – P. 5812–5817.

73. Choi H.Y. Preparation of Gold Nanoisland Arrays from Layer-by-Layer Assembled Nanoparticle Multilayer Films / Hyung Y. Choi, Michael S. Guerrero, Michael Aquino, Chuhee Kwon and Young-Seok Shon // Bull. Korean Chem. Soc. – 2010. – V. 31, N. 2. – P. 291–297.

74. Lim D. G. The Effect of Heat Treatment on the Morphological and Electrical Properties of Aluminum-Doped Zinc-Oxide Films / D. G. Lim, G. S. Kang, S. I. Kwon and J. H. Yi // Journal of the Korean Physical Society. – 2007. – V. 51, N. 3. – P. 1073–1075.

75. Гусев С.А. Влияние термического отжига на магнитные свойства тонких плёнок сплава Со–Рd / С.А. Гусев, Ю.Н. Ноздрин, Б.Д. Розенштейн, А.Е. Целев // ЖТФ. – 1998. – Т. 68, № 4. – С. 66–70.

76. Patil V. Effect of Annealing on Structural, Morphological, Electrical and Optical Studies of Nickel Oxide Thin Films / Vikas Patil, Shailesh Pawar// Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2011. – N. 1. – P. 35–41.

77. Mei Y.F. Formation of Si-based nano-island array on porous anodic alumina /
Y.F. Mei, G.S. Huang and other // Acta Materialia. – 2004. – N. 52. – P. 5633–5637.

78. Joshi P.P. Investigation of growth, coverage and effectiveness of plasma assisted nano-films of fluorocarbon / Pratik P. Joshi, Rajasekhar Pulikollu, Steven R. Higgins, Xiaoming Hu, S.M. Mukhopadhyay // Applied Surface Science. – 2006. – N. 252. – P. 5676–5686.

79. Satpati B. Study of sputtered particles from gold nano-islands due to MeV selfion irradiation / B. Satpati, D.K. Goswami, S. Roy, T. Som, B.N. Dev, P.V. Satyam // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. -2003 - N/212 - P.332-338.

80. Zhang B.-P. Optical Properties of Au/SiO₂ Nano-Composite Films Prepared / Bo-Ping Zhang, Hiroshi Masumoto, Yoshihiro Someno and Takashi Goto // Materials Transactions. – 2003. – V. 44, N. 2. – P. 215–219.

81. Yang J. Self-assembled growth of cubic silicon carbide nano-islands on silicon
/ Jianshu Yang, Xuesen Wang, Guangjie Zhai, Nelson Cue, Xun Wang // Journal of Crystal
Growth. - 2001. - N. 224. - P. 83–88.

82. Симонян А.К. Теоретический анализ процесса зародышеобразавания и функции распределения квантовых точек в системе InAsSbP при их оствальдовском созревании / А.К. Симонян // Известия НАН Армении, Физика. – 2013. – Т. 48, № 5. – С. 330–335.

83. Феклистов К.В. Преципитация бора в кремнии при имплантации и отжиге: расслоение на стадии оствальдовского созревания : дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук : спец. 01.04.10 "Физика полупроводников" / Феклистов Константин Викторович – Новосибирск, 2011. – 211 с.

84. Дубровский В.Г. Расчёт функции распределения квантовых точек по размерам на кинетической стадии роста / В.Г. Дубровский // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т, 40, вып. 10. – С. 1153–1160.

85. Иванова Т.Б. Обобщённая модель кинетики образования новой фазы / Т.Б. Иванова, В.В. Васькин // Вестник удмуртского университета. Компьютерные науки. – 2009. – Вып. 2. – С. 110 – 117.

86. Ho K.T. Palladium silicide formation under the influence of nitrogen and oxygen impurities / K.T. Ho, C.-D. Lien, M.-A. Nicolet. // J. Appl. Phys. – 1985. – V. 57, N. 2. – P. 232–236.

87. Suryana R. Formation of Palladium Silicide Thin Layers on Si(110) Substrates
/ Risa Suryana, Osamu Nakatsuka and Shigeaki Zaima // Japanese Journal of Applied
Physics. – 2011. – N. 50. – P. 05EA09 (5 pp.).

88. Ануфриев Л.П. Технология получения плёнок силицида палладия для мощных диодов Шоттки / Л.П. Ануфриев, В.В. Баранов, Я.А. Соловьёв, М.В. Тарасиков // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. – № 4. – С. 55–56.

89. Козельская А.И. Упругое гофрирование тонких пленок Al на вязкоупругом подслое под действием сжимающих напряжений / Козельская А.И. // XVII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» (Томск), – 2012. – С. 163–164.

90. Proszynski A. Stress modification in gold metal thin films during thermal annealing / Adam Prószyński, Dariusz Chocyk, Grzegorz Gładyszewski // Optica Applicata. – 2009. – V. XXXIX, N. 4. – P. 705–710.

91. Шугуров А.Р. Механизмы периодической деформации системы «плёнкаподложка» под действием сжимающих напряжений / А.Р. Шугуров, Панин А.В. // Физическая мезомеханика. – 2009. – № 12, вып. 3. – С. 23–32.

92. Chason E. Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models / Eric Chason and Pradeep R. Guduru // Journal of Applied Physics. – 2016. – V. 119. – P. 191101 (12pp).

93. Матюшин В.М. Низкотемпературная диффузия золота в германии под воздействием атомарного водорода / В.М. Матюшин // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69, Вып.7. – С. 73 – 76.

94. Матюшин В.М. Низкотемпературная диффузия индия в германии под воздействием атомарного водорода / В.М. Матюшин // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, Вып.3. – С. 301 – 304.

95. Вартанян Т.А. Оптические проявления самодиффузии атомов по поверхности наночастиц серебра // Т.А. Вартанян, Н.Б. Леонов, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106, № 5. – С. 776–779.

96. Davydov S.Yu. On the nonuniform electron-density distribution in a layer adsorbed on a metal / S.Yu. Davydov // Phys. Solid State. – 1999. – N. 41. – P. 1413–1417.

97. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник / Родерик Э.Х. – М.: Радио и связь, 1982. – 208с.

98. Мирсагатов Ш.А. Тонкопленочные детекторные CdTe-структуры с барьером шоттки / Ш.А. Мирсагатов, А.С. Ачилов, Б.Н. Заверюхин // ФИП. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 216–222.

99. Баранов В.В. Тонкоплёночные элементы кремниевых диодов Шоттки для високотемпературного монтажа / В.В. Баранов, Я.А. Соловьёв, Г.В. Кошкаров // Технолоия и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007. – № 5. – С. 20–21.

100. Ahmetoglu M. The electrical characterization of electrodeposited Ni thin film on silicon: Schottky Barrier diodes / Muhitdin Ahmetoglu, Atakan Tekgula, Mursel Alper, Banu Kucur // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. – 2012. – V. 6, N. 1-2. – P. 304–306.

101. Magafas L. Study of optimization of Al/a-SiC:H Schottky diodes by means of annealing process of a-SiC:H thin films sputtered at three different hydrogen flow rates / L. Magafas // Journal of Engineering Science and Technology Review. – 2008. – N. 1. – P. 4–8.

102. Kyoungwon K. Preparation and Analysis of Schottky Diodes with Au and Solgel-processed ZnO Thin Films / Kyoungwon Kim // Journal of the Korean Physical Society. – 2009. – V. 55, N. 1. – P. 140–143. 103. Mahesha M. G. Characterization of Thin Film Al/p-CdTe Schottky Diode / M.
G. Mahesha, V. B. Kasturi and G. K. Shivakumar // Turk J Phys. – 2008. – N. 32. – P. 151– 156.

104. Desai R.R. Barrier inhomogeneities of Al/p-In2Te3 thin film schottky diodes /
R.R. Desai, D. Lakshminarayana, R. Sachdeva, P.B. Patel, C.J. Panchal, M.S. Desai, N. Padha
// J. Nano- Electron. Phys. – 2011. – V. 3, N. 1. – P. 995–1004.

105. Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер. – М.: «Мир», 1977. – 620 с.

106. Gladskikh I.A. Hysteresis of conductivity in the granular silver films / I.A. Gladskikh, N.B. Leonov, S.G. Przhibel'skii, T.A. Vartanyan // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2013. – V. 4, N. 4. – P. 524–528.

107. Вартанян Т.А. Тонкие структуры и переключение электропроводности в лабиринтных пленках серебра на сапфире / Т.А. Вартанян, И.А. Гладских, Н.Б. Леонов, С.Г. Пржибельский // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, Вып. 4. – С. 783–789.

108. McPeak K.M. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes / K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D.J. Norris // ACS Photonics. – 2015. – V. 2. – P. 326 (10pp).

109. Количественное определение прочности сцепления тонких металлических пленок со стеклом / В.А. Белоус, В.М. Лунев, В.С. Павлов, А.К. Турчина // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 4. – С. 221–223.

110. Осадин Б.А. Нанесение тонких пленок с помощью импульсных генераторов плазмы / Б.А. Осадин, Г.И. Шаповалов // Физика и химия обработки материалов. – 1976. – №5. – С. 43–52.

111. Антонец И.В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких плёнок различных металлов / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, вып. 3. – С. 24–27.

112. Антонец И.В. Проводящие и отражающие свойства тонких металлических плёнок / И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.Н. Карпушов // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, вып. 11. – С. 102–106.

113. Новодворский О.А. Размерные эффекты статической проводимости в тонких плёнках тантала / О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, К. Венцель, Й.В. Барта // Сборник трудов ИПЛИТ РАН, – С. 51–54.

114. Болтаев А.П. Влияние слабого электрического поля на проводимость в тонких металлических плёнках / А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 13, Вып. 3(9). – С. 500–505.

115. Лобода В.Б. Кристаллическая структура и электропроводность сверхтонких плёнок сплава Ni-Cu / В.Б. Лобода, С.Н. Хурсенко // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 5, № 11. – С. 911–916.

116. Ito A. Microstructure and Electrical Conductivity of CaRuO₃ Thin Films Prepared by Laser Ablation / Akihiko Ito, Hiroshi Masumoto and Takashi Goto // Materials Transactions. – 2008. – V. 49, N. 1. – P. 158–165.

117. Agustsson J.S. Electrical resistivity and morphology of ultra thin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO₂ / J.S. Agustsson, U.B. Arnalds, A.S. Ingason, K.B. Gylfason, K. Johnsen, S. Olafsson and J.T. Gudmundsson // Journal of Physics: Conference Series. -2008. - N. 100. - P. 1–4.

118. Солодуха А.М. Особенности прыжковой электропроводности в тонких слоях триоксида вольфрама / А.М. Солодуха // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. – 2015. – № 2. – С. 70–76.

119. Абдулаев Н.А. Механизм переноса заряда в тонких плёнках твёрдых растворов Bi₂(Te_{0/9}Se_{0.1})₃ / Н.А. Абдулаев, Н.М. Абдулаев и др. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, вып. 5, – С. 586–590.

120. Гудаев О.А. Прыжковый механизм переноса заряда в квазикристаллах бора и его соединений / О.А. Гудаев, В.К. Малиновский // Физика твёрдого тела. – 2002. – Т. 44, Вып. 5. – С. 805–810.

121. Варюхин В.Н. Электронные и оптические свойства аморфных плёнок *а*-С(N) с гранулированной структурой / В.Н. Варюхин, Т.А. Дьяченко, В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, А.Л. Плехов, Е.И. Шемченко // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, Вып. 6. – С. 1–8.

122. Гладских И.А. Серебряные структуры на пороге перколяции, полученные с помощью лазерного отжига / И.А. Гладских, В.А. Полищук, Т.А. Вартанян // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, Вып. 3. – С. 582–587.

123. Клавсюк А.Л. Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий // Физика твёрдого тела. – 2011. – Т. 53, Вып. 11. – С. 2237–2241.

124. Maldonado R.D. Morphology and electrical resistivity of AuCu nanofilm alloys / R.D. Maldonado and A.I. Oliva // Surface Review and Letters. – 2008. – V. 15, N. 6. – P. 881–888.

125. Lo'pez-Ri'os T. Anisotropic conductivity of silver thin films grown on silicon
(100) vicinal surfaces / T. Lo'pez-Ri'os, A. Briggs, S. Guillet, A. M. Baro and M. Luna //
Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 66, N. 4. – P. 529–531.

126. Rupp J.L.M. Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films / Jennifer L.M. Rupp, Ludwig J. Gauckler // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 2513–2518.

127. Доброхотов Э.В. Размерные эффекты в тонких плёнках алюминия /
Э.В. Доброхотов // Физика твёрдого тела. Вестник Нижегородского университета им.
Н.И. Лобачевского – 2010. – Т. 3, Вып. 1. – С. 61–67.

128. В.И. Светцов, И.В. Холодков. Физическая электроника и электронные приборы [учебн. пособие]. – Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, Иваново. – 2008. – 494 с.

129. Болтаев А.П. Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических наноостровов / А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134, Вып. 3(9). – С. 587–594.

130. Фурсей Г.Н. Автоэлектронная эмиссия / Г.Н. Фурсей // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 96–103.

131. Войтенко А.И. Динамические силы изображения вблизи границы раздела полупроводник – вакуум: роль квантовомеханических поправок / А.И. Войтенко, А.М. Габович // ФТТ. – 2001. – Т. 43, вып. 12. – С. 2230–2236.

132. Axelevitch A. Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films / Alexander Axelevitch, Boris Apter, and Gady Golan // Optics Express. – 2013. – V. 21, N. 4. – P. 4126–4238.

133. Wu Sh. Optical Transmittance through Ultrathin Gold Films with Subwavelength Hole Arrays / Shanshan Wu, Yijun Cai, Yanqiang Bai, Na Liu, Jinfeng Zhu, Qinghuo Liu, Wenjie Chen // Asia-Pacific Energy Equipment Engineering Research Conference (AP3ER 2015). – P. 162–165.

134. Ranjgar A. Characterization and Optical Absorption Properties of Plasmonic Nanostructured Thin Films / A. Ranjgar, R. Norouzi, A. Zolanvari, and H. Sadeghi // Armenian Journal of Physics. – 2013. – V. 6, Iss. 4. – P. 198-203.

135. Catrysse P.B. Nanopatterned Metallic Films for Use As Transparent Conductive Electrodes in Optoelectronic Devices / Peter B. Catrysse, and Shanhui Fan // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – P. 2944–2949.

136. Uchida K. Generation of spin currents by surface plasmon resonance / K. Uchida, H. Adachi, D. Kikuchi, S. Ito, Z. Qiu, S. Maekawa & E. Saitoh // Nature Communications. – 2015. – ncomms6910. – http://www.nature.com/articles/ncomms6910.

137. Uchida H. Large enhancement of Faraday rotation by localized surface plasmon resonance in Au nanoparticles embedded in Bi:YIG film / H. Uchida, Y.Masuda, R.Fujikawa, A.V.Baryshev, M.Inoue // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – P. 843–845.

138. Rodriguez-Fernandez J. Seeded Growth of Submicron Au Colloids with Quadrupole Plasmon Resonance Modes / Jessica Rodriguez-Fernandez, Jorge Perez-Juste, F. Javier Garcia de Abajo and Luis M. Liz-Marzan // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 7007-7010.

139. Tkachuk S. Plasmon resonance enhancement of Faraday rotation in thin garnet films / S. Tkachuk, G. Lang, C. Krafft, O. Rabin, and I. Mayergoyz // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 109. – P 07B717 (3pp).

140. Bremer J. Influence of surface plasmons on the Faraday effect in bismuthsubstituted yttrium iron garnet films / J. Bremer // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 89, N. 11. – P. 6177-6181.

141. Guo J. Small-angle measurement based on surface-plasmon resonance and the use of magneto-optical modulation / Jihua Guo, Zhaoming Zhu, and Weimin Deng // Applied Optics. – 1999. – V. 38, N. 31. – P. 6550–6555.

142. Frumin L.L. Plasmons excited by an evanescent wave in a periodic array of nanowires // Frumin L.L., Nemykin A.V., Perminov S.V., Shapiro D.A. // J. Opt. – 2013. – V.
15, N. 8. – P. 085002.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах из перечня ВАК:

1. Yanovsky A.S., Tomilin S.V. Synthesis and Characterization of Palladium Nanoislands on the Silicon Surface // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – V. 7, N. 1. – P. 140–143.

2. Tomilin S.V. Yanovsky A.S., Tomilina O.A., Mikaelyan G.R. Study of the I–V Characteristics of Nanostructured Pd Films on a Si Substrate after Vacuum Annealing // Semiconductors. – 2013. – V. 47, N. 6. – P. 782–786.

3. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Yanovsky A.S., Tomilina O.A. Features of the Electrical Conductivity of Fe, Ni, Ti, and Pt Nanoisland Films: Hysteresis and Ion-Field Processes // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10, N. 4. – P. 868–877.

4. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Milyukova E.T., Tomilina O.A., Yanovsky A.S. Synthesis and Conductive Properties of Nanoisland Sn, Al, and Cu Films // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59, N. 4. – P. 652–660.

Статьи в зарубежных журналах:

 Яновський О.С., Томілін С.В. Нанокаталізатори на основі паладію (Pd) та ніобію (Nb): технологія виготовлення та властивості // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична – 2010. – Вип. 45. – С. 182–186.

6. Tomilin S.V., Yanovsky A.S. Formation of Nanostructured Thin Film Coatings for Nanocatalysts // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2012. – V. 4, N. 1. – P. 01013(4pp).

7. Tomilin S.V., Yanovsky A.S. Mechanism and Conditions of Nanoisland Structures Formation by Vacuum Annealing of Ultrathin Metal Films // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5, N. 3. – P. 03014(8pp).

8. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., at al. Ultrathin and Nanostructured Au Films with Gradient of Effective Thickness. Optical and Plasmonic Properties // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – N. 741. – P. 012113 (6pp).

9. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V., Shaposhnikov A.N. Catalytic activity of metallic nanoisland coatings. The influence of size effects on the recombination properties // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – N. 741. – P. 012179 (4pp).

Патенты:

10. Пат. № 103560 Україна, МПК G01R 1/00, G01N 27/68. Двозондова система вимірювання електричних характеристик та контролю суцільності надтонких провідних плівок / Томілін С.В., Яновський О.С., Томіліна О.А.; заявник та патентовласник Запорізький національний університет. – № а 2012 07128 ; заявл. 12.06.2012 ; опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20.

11. Пат. № 108243 Україна, МПК С23С 14/04 (2006.01), С23С 14/00, В82В 3/00. Спосіб отримання наночастинок на носіях / Томілін С.В., Яновський О.С.; заявник та патентовласник Запорізький національний університет. – № а 2013 00460; заявл. 14.01.2013 ; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7.

12. Пат. № 169687 Россия, МПК МПК G01N 21/63. Плазмон-поляритонный двухрезонансный датчик / Томилин С.В., Бержанский В.Н., Шапошников А.Н., Босиладзе Г.Д., заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского». – № 2016133766; заявл. 17.08.2016 ; опубл. 28.03.2017, Бюл. № 6.

Статьи в сборниках материалов конференций:

 Яновский А.С., Томилин С.В. Взаимодействие водородной плазмы с наночастицами металлов на поверхности кремния // Труды 19-той Международной конференции ВИП-2009. – Москва (Звенигород), 2009. – Т. 2. – С. 414–417.

14. Томилин С.В., Яновский А.С. Получение наноостровков металлов методом термического осаждения в вакууме с последующим отжигом // Труды 20-той Международной конференции ВИП-2011. – Москва (Звенигород), 2011. – Т. 1. – С. 121–124.

15. Tomilin S.V., Yanovsky A.S. Formation of metal nanoparticles on nonmetall substrates for heterogeneous nanocatalysts // 1-th International Conference "Nanomaterials: applications & properties NAP- 2011" [Proceedings]. – Alushta, AR Crimea, 2011, – V. 1, Part. 1. – P. 50–52.

16. Grin I.P., Tomilin S.V., Yanovsky A.S. Study of Ultrathin Metal Films Conductivity During Deposition // Матеріали XIV Міжнародної конференції МКФТТПН-XIV. – Івано-Франківськ (Буковель), 2013. – С. 87.

Томилин С.В., Яновский А.С., Бержанский В.Н., Шапошников А.Н.
 Ионно-полевые процессы в островковых металлических наноплёнках // Труды 22-ой
 Международной конференции ВИП-2015. – Москва (Россия), 2015. – Т. 3. – С. 130-133.

18. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Форма межостровкового потенциального барьера в наноостровковых металлических плёнках // XVI Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии,

Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2016], Крым, Алушта, 19 – 24 сентября, 2016, С. 16–18.

19. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Шапошников А.Н. и др. Магнитоплазмонные структуры на основе феррит-гранатовых плёнок с наночастицами золота // XVI Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2016], Крым, Алушта, 19 – 24 сентября, 2016, С. 25–26.

20. Басиладзе Г.Д., Бержанский В.Н., Каравайников А.В., Долгов А.И., Томилин С.В. Взаимодействие s- и р-поляризованного оптического излучения с наноразмерными пленками Ti // XVI Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2016], Крым, Алушта, 19 – 24 сентября, 2016, С. 27–28.

Тезисы докладов:

21. Касьянова О.Ю., Томілін С.В., Яновський О.С. Дослідження впливу термообробки на структуру надтонких металевих плівок на неметалевих підкладках // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2010 [Збірник тез доповідей]. – Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2010. – С. G5.

22. Касьянова О.Ю., Томілін С.В. Розробка методу формування металевих острівкових наноструктур різного розміру та топології для нанокаталізаторів // Університетська конференція «Молода наука – 2010» [Збірник тез доповідей]. – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2010. – С. 29.

23. Томілін С.В., Яновський О.С. Формування острівкової структури методом відпалу суцільних надтонких плівок // ІІ Міжнародний семінар «Взаємодія атомних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла» [Програма і тези доповідей]. – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2010. – С. 24.

24. Томилин С.В., Яновский А.С. Исследование ВАХ системы «наноструктурированная Pd плёнка – Si подложка» // III Міжнародний семінар «Взаємодія атомних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла» [Програма і тези доповідей]. – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2012. – С. 24–26.

25. Томилин С.В., Яновский А.С. О возможности формирования наноостровков металлов методом отжига сплошных сверхтонких плёнок // Ш Міжнародний семінар «Взаємодія атомних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла» [Програма і тези доповідей]. – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2012. – С. 26–29.

26. Бабик Ю.В., Томілін С.В. Моделювання процесів адсорбції Н, С, О та їх сполук на поверхні нанокластерів паладію // Університетська конференція «Молода наука – 2013» [Збірник наукових праць]. – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2013. – Т. 3. – С. 71–73.

27. Гринь І.П., Томілін С.В. Модель активаційного механізму електропровідності надтонких металевих плівок // Університетська конференція «Молода наука – 2013» [Збірник наукових праць]. – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2013. – Т. 3. – С. 78–80.

28. Дуда Є.В., Томілін С.В. Дослідження енергетичних станів електронів в низькомірних металевих нанооб'єктах // Університетська конференція «Молода наука – 2013» [Збірник наукових праць]. – Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2013. – Т. 3. – С. 80–83.

29. Бабик Ю.В., Томілін С.В., Яновський О.С. Особливості дифузії Н, С, О в нанокластерах паладію // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013 [Збірник тез доповідей]. – Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2013. – С. J1.

30. Дуда Є.В., Томілін С.В., Яновський О.С. Квантування енергетичних спектрів електронів в металевих нанооб'єктах на напівпровідникових підкладках // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013 [Збірник тез доповідей]. – Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2013. – С. D7.

31. Лякішев В.Ю., Томілін С.В. Отримання багатошарових металевих покриттів // VI Международная специализированная выставка-конференция «Композиты и стеклопластики 2013». – Запорожье, 2013. – С. 47.

32. Томилин С.В., Томилина О.А. Функция распределения межостровковых расстояний в островковых наноплёнках // І научная конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» [Сборник тезисов], Крым, Симферополь, 24 – 28 октября, 2016, С. 287–288.

33. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Tomilina O.A. Optical and Plasmonic Properties of Ultrathin and Nanostructured Au Films // 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint Petersburg OPEN 2016" [Book of abstracts], St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, P. 479–480.

34. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V. The influence of size effects on the catalytic activity of metallic nanoislands coatings // 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint Petersburg OPEN 2016" [Book of abstracts], St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, P. 581–582.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность своему другу и учителю, заведующему кафедры физики полупроводников Запорожского национального университета, канд. физ.-мат. наук, доценту Александру Сергеевичу Яновскому, а также своему научному руководителю, заведующему кафедры экспериментальной физики Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, док. физ.-мат. наук, профессору Владимиру Наумовичу Бержанскому.

Отдельную благодарность хочу выразить всем сотрудникам кафедры физики полупроводников Запорожского национального университета, а также кафедры экспериментальной физики и научно-исследовательского центра функциональных материалов и нанотехнологий физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского за помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией.

Также особую благодарность выражаю своей супруге Ольге и дочерям Анастасии и Виктории за помощь и поддержку, а также за все приятные моменты, которые отвлекали меня от работы!

Работа посвящается светлой памяти моей мамы.

177