

ТОМИЛИН СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ОСТРОВКОВЫХ ПЛЁНОК**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Симферополь
2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского».

Научный руководитель: Бержанский Владимир Наумович

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой экспериментальной физики Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского

Официальные оппоненты: Эдельман Ирина Самсоновна

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений Института Физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

Пятаков Александр Павлович

доктор физико-математических наук, профессор РАН, профессор кафедры физики колебаний Физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук»

Защита состоится «6» апреля 2018 г. в 15⁰⁰ на заседании специализированного ученого совета Д 900.006.12 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» по адресу: 295007, г. Симферополь, прсп. Академика Вернадского, д.4, корпус А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

по адресу: 295007, г. Симферополь, прсп. Академика Вернадского, д.4, корпус А,

или на сайте <http://science.cfuv.ru/gosudarstvennaya-nauchnaya-attestaciya/dissertacionnye-sovety/dissertacionnye-raboty-sovety-d-900-006-12>.

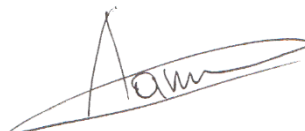
Телефон учёного секретаря +7 (978) 772-19-86

Автореферат разослан « » 2018 г.

Учёный секретарь

специализированного ученого совета

Д 900.006.12, к. ф.-м. н.



Лапин Б.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 [1]. Понять и научиться управлять этими процессами не всегда удаётся в рамках традиционных представлений физики и технологий, разработанных для макроскопических объектов. Кроме того, наноструктуры являются квазиравновесными системами. В связи с этим необходимо активно развивать экспериментальные и теоретические подходы для синтеза и исследования физических явлений в нанобъектах и низкоразмерных системах.

В частности, сверхтонкие и nanoостровковые металлические покрытия являются перспективными наноматериалами и имеют большой потенциал практического применения. Такие покрытия могут быть использованы в нано- и оптоэлектронике, нанофотонике и наноплазмонике, магнитооптике и магнитоплазмонике, при создании чувствительных элементов сенсорных систем и 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 nanoостровковых 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.

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 nanoостровковых 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 nanoостровковых металлических покрытий и создать экспериментальное оборудование для их практической реализации.
2. Исследовать особенности морфологии поверхности сверхтонких и nanoостровковых металлических покрытий, полученных различными методами и при различных условиях.
3. Провести анализ условий и механизмов образования наноструктур в процессе формирования nanoостровковых и наноструктурированных металлических покрытий.
4. Исследовать особенности влияния морфологии, как размерного фактора, на электрофизические свойства сверхтонких и nanoостровковых металлических плёнок на диэлектрических подложках и контакта «nanoостровковая металлическая плёнка – полупроводник».
5. Исследовать влияние структурных параметров сверхтонких nanoостровковых металлических покрытий на их оптические и плазмонные свойства.

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 $\text{Pd}_{(\text{NP})}/\text{Si}$ методом термоактивированной грануляции сверхтонких плёнок **впервые** была выявлена минимальная эффективная толщина плёнки Pd, ниже которой не происходит образование островковой структуры. Предложена модель формирования 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 «плёнка-подложка».

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 проводимости имеет только активационный характер.

5. 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 нанокompозите $\text{Bi}_{2.0}\text{Gd}_{1.0}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ и обнаружено наличие трёх резонансных частот в видимом и ближнем ИК-диапазонах.

8. На примере плёнок Au **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.

В 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 проектировать и получать наноразмерные структуры с заранее заданными характеристиками.

Положения, выносимые на защиту:

1. При формировании наноостровковых структур $\text{Pd}_{(\text{NP})}/\text{Si}$ 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.

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

5. В островковой структуре золота, входящего в состав нанокompозита $\text{Bi}_{2.0}\text{Gd}_{1.0}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, под действием магнитодиелектрического 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: XIX Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2009» (Москва (Звенигород), РФ, 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 твёрдого 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), I научная конференция «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь, РФ, 2015), I Выставка научно-технических, проектно-конструкторских и инновационных разработок КФУ им. В.И. Вернадского (Симферополь, РФ, 2016), III Международная школа-конференция по Оптоэлектронике, Фотонике и Наноструктурам “Saint Petersburg OPEN 2016” (Санкт-Петербург, РФ, 2016), XVI Международная конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и

Компоненты» (Алушта, РФ, 2016), II научная конференция «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь, РФ 2016), II Выставка научно-технических, проектно-конструкторских 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 покрытий, построении соответствующих теоретических моделей. Диссертант принимал участие в проведении лабораторных исследований химического состава образцов средствами Оже-электронного анализа на базе лаборатории металловедения ГП «УкрНИИ Спецсталь» (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 объём 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, выбор направления и методов исследований, формулируются цели и задачи диссертационной работы, отображаются защищаемые положения, научная новизна и практическое значение полученных результатов, приводится информация о личном вкладе соискателя и апробации работы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных о современных методах получения и исследования сверхтонких и наноостровковых плёнок. Рассмотрены основные механизмы и модели образования (роста) данных плёнок. В этой же главе рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты исследований электропроводности, оптических и плазмонных свойств сверхтонких и наноостровковых плёнок.

Анализ литературных источников показал, что исследования особенностей влияния размерных эффектов на свойства (электрические, оптические и плазмонные) электронной подсистемы сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок являются перспективными и актуальными, как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы и методики получения сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий на подложках различного типа, а также приведено описание оборудования для практической реализации описанных методов. В этой же главе приводится описание экспериментального оборудования и методик проведения лабораторных исследований структурных, электрофизических, оптических и плазмонных свойств полученных образцов сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок. В частности, приводится описание оригинального оборудования и устройств, разработанных автором.

Третья глава посвящена исследованию влияния условий и механизмов формирования на структурные свойства металлических островковых плёнок. В частности, рассмотрены особенности

двух принципиально разных методов синтеза: метода термоактивированной грануляции (ТАГ) и авторского метода «тонкой заслонки».

Первый метод подразумевает структурную грануляцию сплошных сверхтонких плёнок в результате коагуляции материала плёнки в островки под действием термоактивированной поверхностной диффузии. Получение наноструктурированных покрытий методом ТАГ сплошных сверхтонких плёнок реализуется в два этапа: вакуумное осаждение сверхтонкого сплошного металлического покрытия на подложку и отжиг полученного покрытия при заданных режимах.

На рис. 1 показаны результаты исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) морфологии поверхности плёнок после вакуумной термообработки при разных режимах.

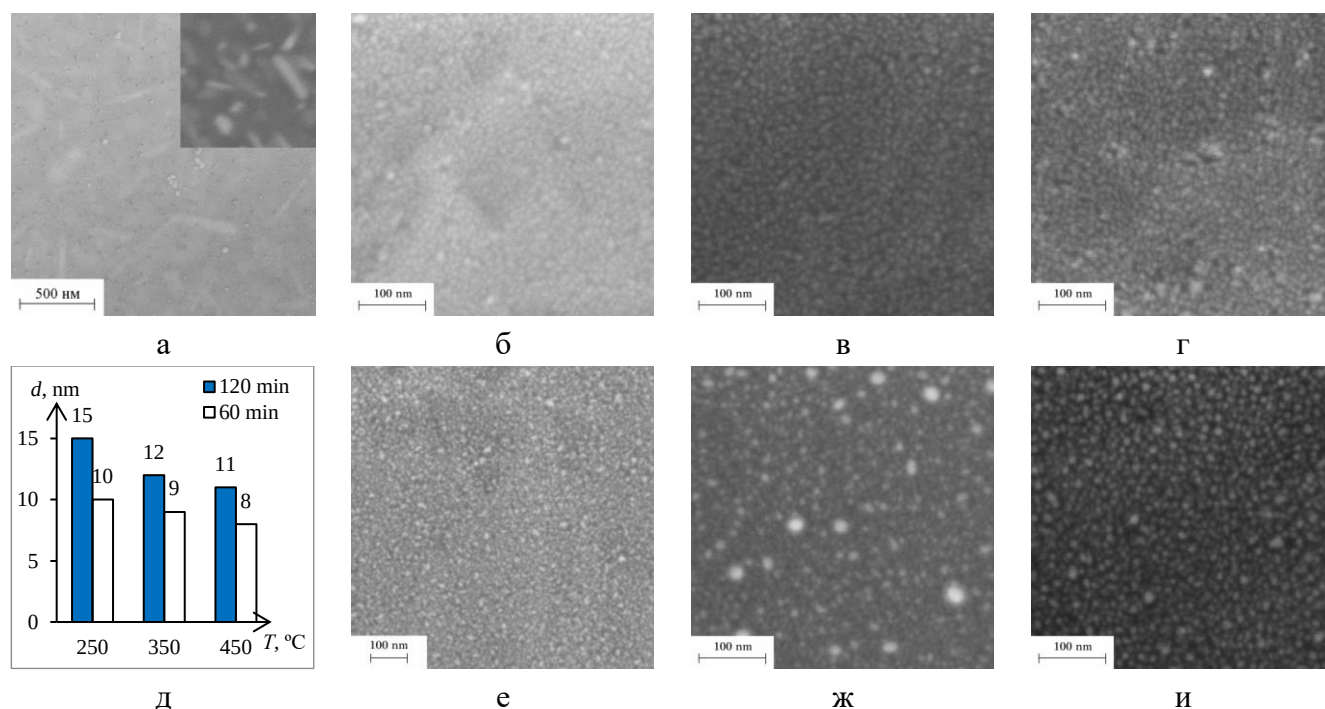


Рис. 1 – Морфология поверхности наноструктурированных плёнок Pd/Si ($h_{eff} = 20$ нм) после вакуумного отжига (РЭМ, Supra 40 WDS Zeiss): а – Pd/ситалл до отжига;

б – $t = 60$ мин., $T_{TAG} = 250^\circ\text{C}$; в – $t = 60$ мин., $T_{TAG} = 350^\circ\text{C}$, г – $t = 60$ мин., $T_{TAG} = 450^\circ\text{C}$;

е – $t = 120$ мин., $T_{TAG} = 250^\circ\text{C}$; ж – $t = 120$ мин., $T_{TAG} = 350^\circ\text{C}$, и – $t = 120$ мин., $T_{TAG} = 450^\circ\text{C}$;

д – значение среднего диаметра наноостровков при различных параметрах ТАГ.

На рис. 1а представлен РЭМ-снимок морфологии поверхности Pd плёнки на ситалловой подложке, которая не подвергалась отжигу (сквозь тонкую плёнку видна структура ситалловой подложки, структура чистой подложки показана на вставке). Из анализа рис. 1б-г,е-з легко выявить корреляцию между параметрами отжига и морфологией поверхности наноостровковых покрытий (размер наноостровков, степень и скорость грануляции и т.д.). Показано, что температура T и особенно время отжига t существенно влияют на степень грануляции покрытия. Увеличение любого из этих параметров приводит к соответствующему увеличению степени грануляции покрытия. Как видно из гистограммы (рис. 1д), при увеличении температуры отжига средний характеристический размер наноостровков уменьшается, а с увеличением времени отжига – увеличивается.

Однако, следует отметить, что при наноструктурировании плёнки Pd/Si 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 ТАГ при разных режимах плёнок Pd с эффективной толщиной 1 и 2 нм. На рис. 2 представлены РЭМ-снимки поверхности плёнки Pd/Si с $h_{eff} = 2$ нм (а-г) и $h_{eff} = 1$ нм (д-з) после вакуумного отжига. На вставках показаны распределения наноостровков по размерам.

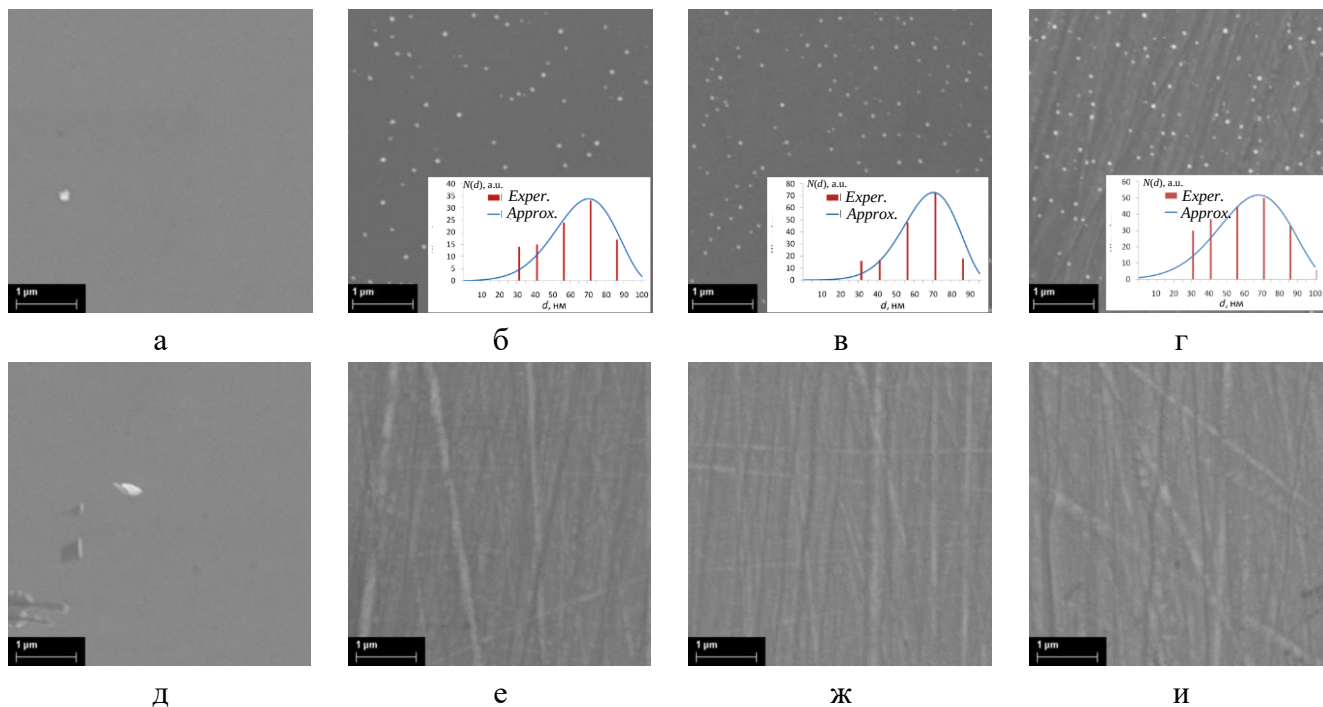


Рис. 2 – Морфология поверхности (РЭМ, Supra 40 WDS Zeiss) наноструктурированных плёнок Pd/Si с $h_{eff} = 2$ нм (а-г) и $h_{eff} = 1$ нм (д-з) после вакуумного отжига при $T_{TAG} = 450^\circ\text{C}$ в течение времени t : а,д – до отжига; б,е – 60 мин.; в,ж – 120 мин.; г,и – 180 мин.

На рис. 2а,д приведены снимки поверхности сплошных плёнок Pd/Si до отжига. Видно, что плёнки имеют высокую степень однородности (для наглядности приведен контрастный дефект). После отжига образцов с $h_{eff} = 2$ нм (рис. 2б-г) наблюдается образование дискретных наноостровков на поверхности сплошной плёнки., при этом после трёхчасового отжига плёнка полностью гранулирована, о чём свидетельствует наличие рельефа полировки кремния. Анализ статистики распределения островков по размерам показал, что экспериментальные результаты достаточно хорошо аппроксимируются распределением Лифшица–Слёзова [2].

Здесь следует отметить, что отношение объёма материала, который содержится в островковых наноструктурах, к площади образца даёт эквивалентную толщину покрытия намного меньше, чем первичная эффективная толщина металлической плёнки до отжига. 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 [3].

Для образцов плёнки Pd/Si с $h_{eff} = 1$ нм (рис. 2е-и) видно, что после отжига наблюдается полное отсутствие металлического покрытия, в том числе и островковых структур, о чём свидетельствует наличие рельефа полировки кремния. Таким образом, можно сделать предположение, что вся металлическая плёнка в результате отжига диффундировала в подложку с образованием приповерхностного слоя силицида палладия.

При анализе динамики термоактивированной грануляции на основании диффузионной теории были рассмотрены процессы взаимодиффузии на интерфейсе «плёнка-подложка», а также поверхностной самодиффузии в плёнке. Пошаговый анализ диффузионных процессов на интерфейсе «плёнка-подложка» показал, что при взаимодиффузии n слоёв плёнки и подложки, поток частиц:

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

где C – концентрация частиц, D_x – коэффициент диффузии, φ_0 – поток в нулевой момент времени.

Время, за которое продиффундируют n слоёв:

$$t = \sum_n t_n = \sum_n (2n - 1)t_1 = n^2 t_1, \quad (2)$$

где t_1 – время диффузии первого атомного слоя

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

При рассмотрении динамики процессов поверхностной самодиффузии, как основного физического механизма формирования островковых образований, за основу была взята диффузионная теория островкового роста конденсируемых покрытий [4]. Показано, что скорость изменения числа островков $N(t)$ на единичной площади поверхности:

$$\frac{d}{dt} N(t) = I \cdot [1 - F(t)], \quad (3)$$

где I – скорость образования сверхкритических зародышей, $F(t)$ – степень заполнения поверхности островками с их диффузионными зонами захвата.

Соответственно количество островков на единицу площади:

$$N(t) = \frac{F(t)}{D\tau} = \frac{1}{D\tau} [1 - \exp(-ID\tau \cdot t)] \quad (4)$$

где $D\tau = r^2$ – квадрат радиуса зоны захвата островка.

На рис. 3 приведено графическое отображение динамики формирования nanoостровков на основании результатов статистического анализа снимков РЭМ (см. рис. 2).

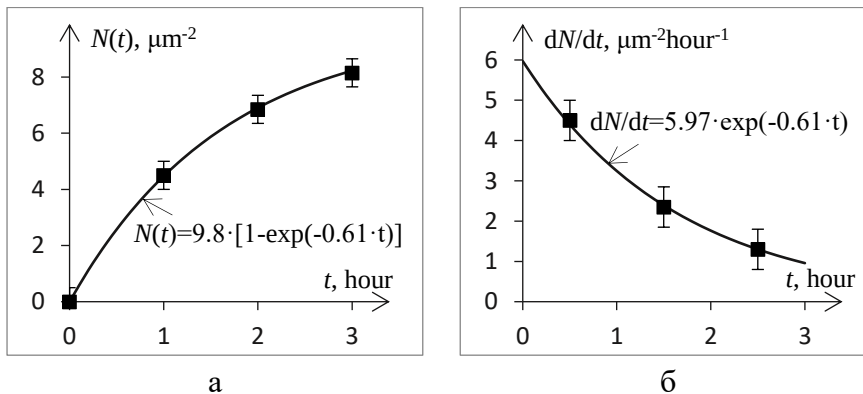


Рис. 3 – Зависимости от времени отжига t среднего числа островков (а) и скорости изменения числа островков (б) на единичной площади поверхности плёнок Pd (точки – экспериментальные данные, сплошные кривые – аппроксимация)

Как видно, полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с предложенной моделью (3) и (4). На основании аппроксимационных данных можно определить следующие параметры ТАГ плёнок Pd_(NP)/Si (NP – nanoparticles, англ. наночастицы), обусловленной самодиффузией атомов Pd: скорость образования сверхкритических зародышей $I = 5,97 \text{ мкм}^2 \cdot \text{час}^{-1}$, радиус зоны захвата островка $r = 0,32 \text{ мкм}$, максимальная возможная концентрация островков на поверхности $N_{\max} = 9,8 \text{ мкм}^{-2}$.

Второй метод («тонкой заслонки») основан на формировании островкового покрытия непосредственно в процессе осаждения материала с малыми скоростями при условии реализации островкового механизма роста.

Суть метода состоит в следующем (рис. 4): между испарителем 1 и подложкой 2 размещается «тонкая» заслонка 3 с микрометрически заострённым краем. Вследствие неточности испарителя

на подложке формируется неоднородное по эффективной толщине покрытие, в котором можно выделить три зоны: зону с максимальной эффективной толщиной покрытия 4, зону чистой подложки 6, а между ними зону 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.

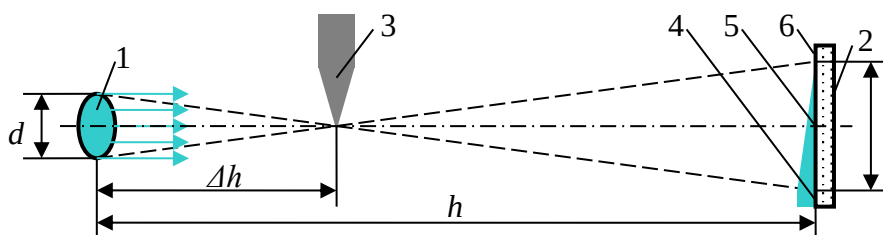


Рис. 4 – Схема реализации метода «тонкой заслонки».

На рис. 5 приведены РЭМ-снимки плёнки $\text{Pd}_{(\text{NP})}/\text{Si}$ в разных участках градиента эффективной толщины. Исследования проводились с постоянным шагом вдоль градиента h_{eff} . На рис. 5а приведен снимок сплошного участка плёнки палладия.

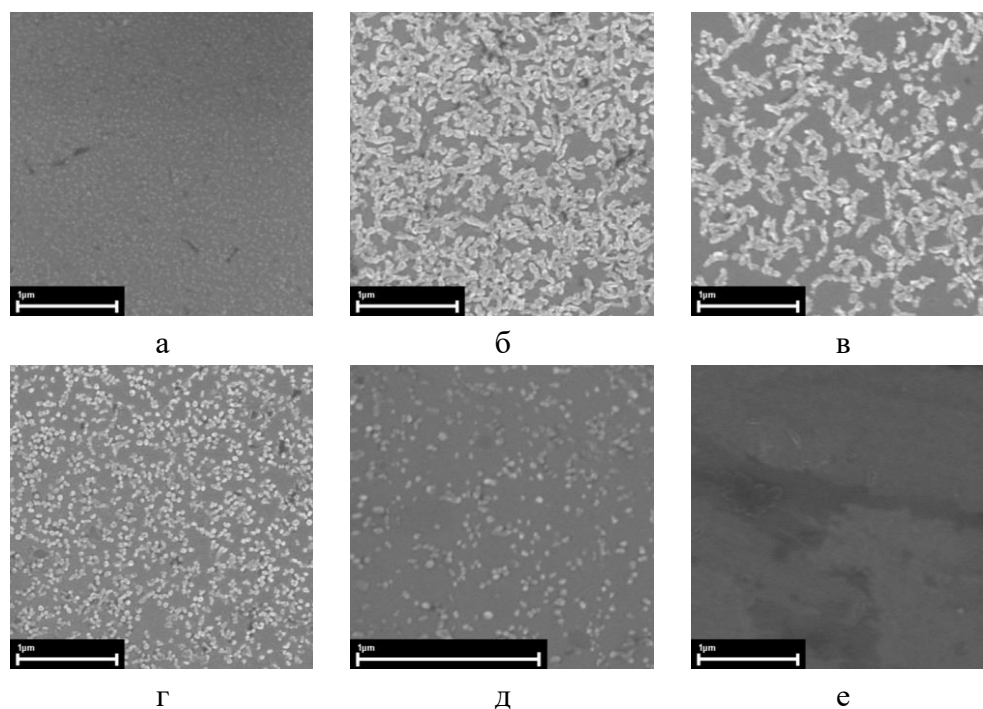


Рис. 5 – Морфология поверхности наноструктурированной плёнки $\text{Pd}_{(\text{NP})}/\text{Si}$, полученной методом «тонкой заслонки» (РЭМ-снимки): а – сплошная плёнка; б, в, г, д – разные участки зоны «полутени»; е – чистая Si подложка.

Рисунки 5б,в демонстрируют морфологию островковой структуры, которая характерна для плёнки на завершающем этапе формирования сплошного покрытия. Здесь островки начинают образовывать скопление и срастаться между собой образуя «червячную» структуру покрытия. На данном участке плёнки геометрические размеры образованных «червячных» 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. 5г,д представлена дискретная островковая структура плёнки Pd различной конфигурации. Геометрическую форму наноструктурированных островков можно аппроксимировать как круговую (объёмная форма островков однозначно не установлена) диаметром 20–100 нм. Для наглядности на рис. 5е приведено изображение участка чистой Si подложки. Полученные таким образом результаты напрямую подтверждают возможность создания градиентных и наноструктурированных покрытий с помощью

метода «тонкой заслонки», а также являются прямым экспериментальным подтверждением островковой теории роста тонких плёнок.

Особого изучения заслуживает вопрос о пространственной форме наноструктур. РЭМ-исследования не позволяют получить подобные данные, поэтому были проведены АСМ-исследования (NTEGRA Prima NT-MDT) морфологии поверхности наноструктурной плёнки Au на монокристаллической подложке гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG). На рис. 6 представлены АСМ-снимки поверхности двух участков зоны «полутени» с различной эффективной толщиной $h_{eff} = 10$ нм (рис. 6а) и $h_{eff} = 1$ нм (рис. 6б). На рис. 6б показаны отрезки сечений профиля островков. Соответствующие им диаграммы профиля представлены на рис. 6в.

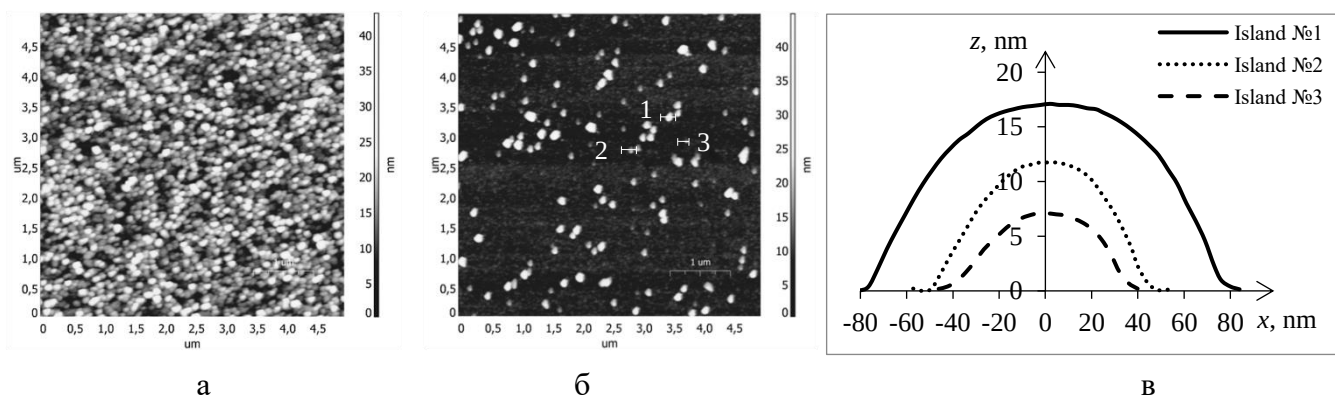


Рис. 6 – АСМ-снимки (NTEGRA Prima NT-MDT) рельефа поверхности наноструктурной плёнки Au/GGG, полученной методом «тонкой заслонки»:

а – $h_{eff} = 10$ нм; б – $h_{eff} = 1$ нм; в – диаграммы сечений поперечного профиля островков

Как видно из представленных данных, форма островков может быть аппроксимирована полуэллипсоидом вращения с аспектным соотношением близким к 0,1 (отношение высоты островка к его диаметру).

В четвёртой главе описаны результаты экспериментальных исследований влияния размерных эффектов на электрофизические свойства сверхтонких и наноструктурных металлических плёнок. Так при исследовании свойств контакта наноструктурных плёнок палладия (Pd) с эффективной толщиной $h_{eff} = 1$ нм и $h_{eff} = 2$ нм на подложках монокристаллического кремния (Si) (снимки РЭМ см. рис. 2) было показано, что вид вольт-амперных характеристик (ВАХ) свидетельствует о наличии выпрямляющих контактов Шоттки [5], параметры которых существенно зависят от степени грануляции плёнки (рис. 7). Причём, угловой коэффициент наклона линейного участка прямой ветки ВАХ существенно зависит от времени отжига образца. Так с увеличением времени отжига прямой ток через барьер Шоттки падает, что свидетельствует об уменьшении площади контакта за счёт грануляции плёнки, а обратный ток растёт, что подтверждает образование переходного слоя силицида палладия, который приводит к понижению потенциального барьера на контакте «плёнка-подложка».

Влияние размерных эффектов на статическую проводимость сверхтонких и наноструктурных покрытий градиентной толщины исследовалось на примере плёнок металлов с различной температурой плавления Sn, Al, Cu, Fe, Ni, Ti и Pt. Исследование проводимости таких сверхтонких и наноструктурных металлических плёнок на диэлектрических подложках осуществлялось в три этапа. На первом этапе исследовалась динамика изменения проводимости тонких и наноструктурных плёнок непосредственно в процессе их конденсации. На втором – измерялись ВАХ и определялась дифференциальная проводимость образцов наноструктурных плёнок с различной h_{eff} . На третьем этапе проводились исследования температурной зависимости проводимости для тех же образцов.

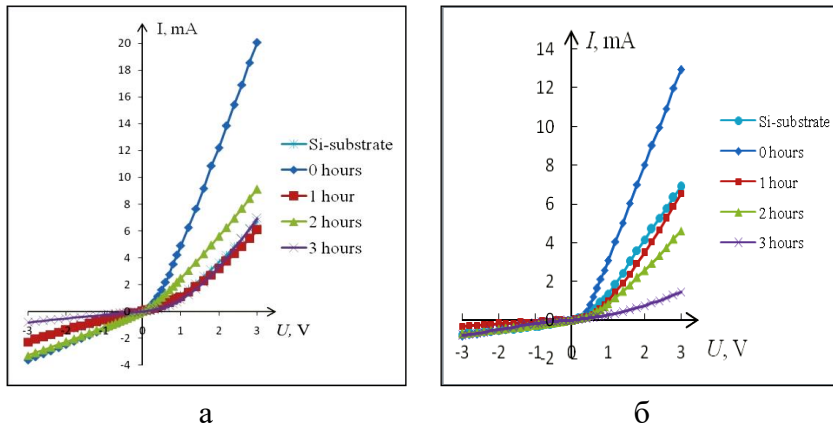


Рис. 7 – Вольт-амперные характеристики контакта на интерфейсе «плёнка-подложка» для образцов наностровковых плёнок Pd_(NP)/Si: $h_{eff} = 1$ нм (а), $h_{eff} = 2$ нм (б)

Исследование изменения проводимости металлических плёнок в процессе их осаждения рассмотрим на примере Sn, Cu, Pt (рис. 8).

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.

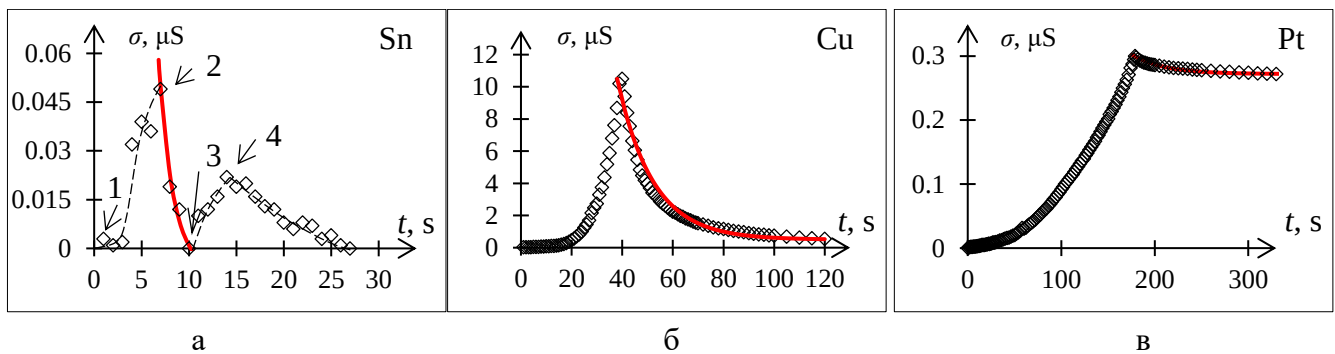


Рис. 8 – Динамика изменения проводимости тонких плёнок при осаждении: а – Sn, б – Cu, в – Pt.

Подобный эффект спада проводимости связан с грануляцией плёнки, обусловленной диффузией «горячих» адатомов на поверхности нагретой подложки и, как следствие, образованием локальных островковых скоплений [6]. Видно, что величина спада и его скорость в значительной степени определяются температурой плавления материала плёнки. Спад проводимости со временем может быть описан экспоненциальной функцией (сплошная кривая на рис. 8):

$$\sigma(t) = (\sigma_m - \sigma_\infty) \cdot \exp\left(-\frac{t - t_m}{\tau}\right) + \sigma_\infty, \quad (5)$$

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.

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 и последующих экспериментах не проводились исследования плёнки Sn, поскольку после осаждения её проводимость спала до нуля. 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. 9) для участков плёнки с минимальной эффективной толщиной и участков с наибольшей эффективной толщиной составляет от 2 до 5 порядков. Подобный факт невозможно объяснить в рамках классических представлений об изменении проводимости за счёт уменьшения площади поперечного сечения проводника (уменьшение толщины плёнки). Таким образом, можно сделать вывод, что структура плёнок является наноструктурной, а механизм проводимости является прыжковым и зависит от энергии активации.

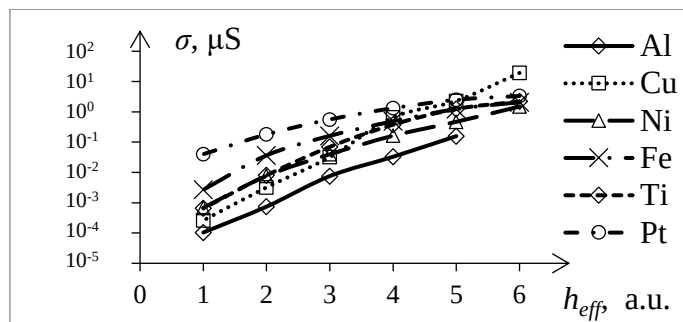
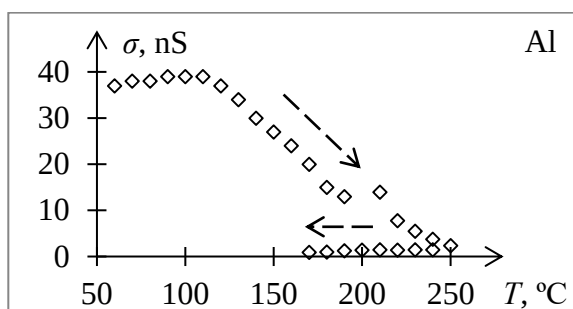
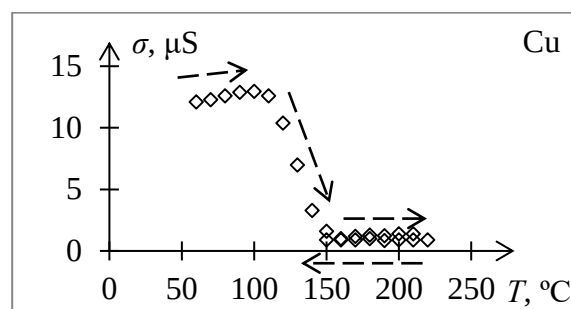


Рис. 9 – Зависимость дифференциальной проводимости от эффективной толщины наноструктурных плёнок различных металлов.

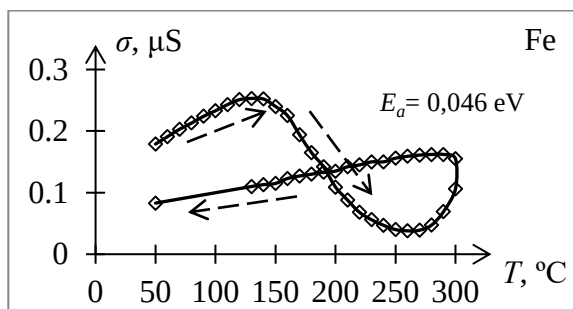
На третьем этапе исследовалась динамика изменения проводимости наноструктурных плёнок различной эффективной толщины h_{eff} в диапазоне температур от комнатной до 300°C. На рис. 10 приведены наиболее характерные результаты исследования для плёнок Al, Cu, Fe, Ni, Ti и Pt. Стрелками показано направление динамики процесса «нагревание–охлаждение».



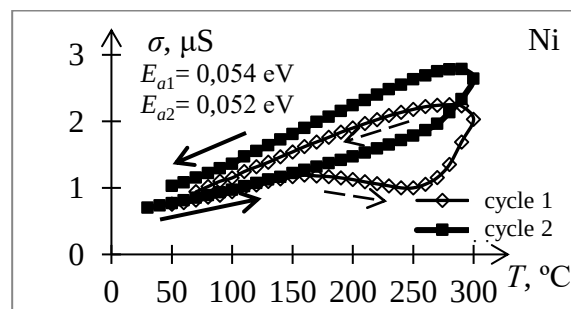
а



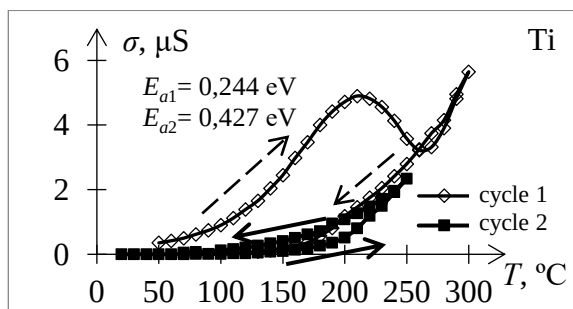
б



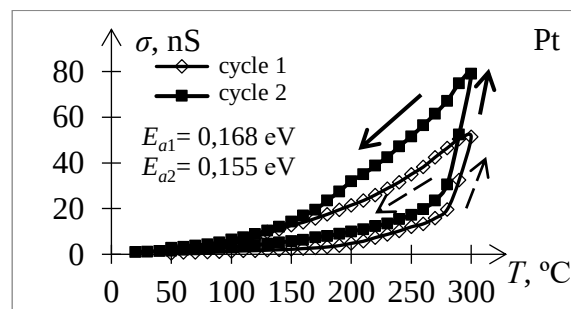
в



г



д



е

Рис. 10 – Температурные зависимости проводимости плёнок $\sigma(T)$:

а – Al, б – Cu, в – Fe, г – Ni, д – Ti, е – Pt.

Как видно из рис. 10, для всех металлических плёнок на начальном этапе нагревания наблюдается рост проводимости, что не характерно для зонной проводимости металлов и может быть объяснено лишь в рамках активационного механизма прыжковой проводимости (на рисунках приведено значение энергии активации E_a для рис. 10а-в или E_{a1} для рис. 10г-е). Далее при определённой температуре начинается спад проводимости, вызванный процессами термоактивированной грануляции покрытия. Исключение составляет Pt, для неё участок спада проводимости отсутствует, очевидно, по причине изначально (при осаждении) сформированной островковой структуры. После завершения процесса грануляции покрытия наблюдается повторный активационный рост проводимости с ростом температуры. Таким образом при первичном нагреве зависимость $\sigma(T)$ имеет N-образный вид. При охлаждении образцов проводимость покрытий монотонно уменьшается, то есть образцы плёнок имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления.

Для плёнок Ni, Ti и Pt исследования $\sigma(T)$ проводились в течение двух циклов «нагревания-охлаждения» с промежутком в 24 часа. Образец всё время находился в вакууме. Как видно на графиках $\sigma(T)$, при повторном нагревании отсутствует область спада проводимости (плёнка гранулировалась в первом цикле), при этом сохранился общий активационный характер проводимости (энергия активации E_{a2}).

Следует заметить, что на зависимостях $\sigma(T)$ при циклическом нагревании-охлаждении в присутствии внешнего электрического поля наблюдается температурный гистерезис проводимости. Наличие гистерезиса может быть обусловлено структурными изменениями в плёнке (необратимые процессы) и 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 островов 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 осуществлять направленный дрейф во внешнем приложенном поле и переносить заряд на соседние островки. Очевидно, что подобный механизм электропроводности возможен исключительно в дискретных (островковых) плёнках и должен также носить активационный характер. Перенос ионов с островка на островок, помимо переноса заряда, будет приводить также к массопереносу и как следствие формированию перемычек-мостиков между островками. Постепенный направленный рост такого мостика будет приводить к уменьшению расстояния между островками, а значит к уменьшению энергии активации. Длительный процесс может приводить к образованию замкнутых перемычек типа «гантель». В результате формирования таких перемычек островки будут объединяться в протяжённые перколяционные каналы с зонным характером проводимости. Образование таких цепочных кластеров и обуславливает резкий рост $\sigma(T)$ при высоких температурах. Однако, подобные цепочные структуры являются неустойчивыми во времени образованиями и при снятии внешних факторов (поле, температура) будут частично релаксировать приводя к возникновению гистерезиса.

Для объяснения экспериментального факта зависимости энергии активации прыжковой проводимости от степени грануляции покрытия (от длины прыжка) была рассмотрена одномерная модель состояния электрона в островковой плёнке. На основании теории тепловой и полевой эмиссии было показано, что потенциальный барьер $\phi(x)$, образованный электростатическими силами зеркального изображения в вакуумном зазоре между двумя металлическими островками может быть описан в виде:

$$\varphi(x) = -\frac{kq}{2} \frac{2x_0 + a}{-x^2 + ax + (x_0^2 + ax_0)} \quad (6)$$

где $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$ – коэффициент пропорциональности, q – элементарный заряд, a – ширина вакуумного зазора (длина прыжка), $x_0 = -\frac{kq}{2E_F}$, E_F – энергия Ферми.

Соответственно энергия активации:

$$E_a(a) = q \cdot \varphi_{\max} - E_F = -2kq^2 \frac{2x_0 + a}{a^2 + 4(x_0^2 + ax_0)} - E_F \quad (7)$$

Как видно из уравнения (7) при увеличении длины прыжка a значение первого члена в правой части равенства уменьшается, а соответственно значение E_a – увеличивается и стремится к значению E_F (по умолчанию отрицательное).

Пятая глава диссертации посвящена исследованию влияния размерных эффектов на оптические и плазмонные свойства сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок.

Для проведения исследований с использованием метода «тонкой заслонки» в едином технологическом цикле были синтезированы 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.

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). В дальнейшем на гранулированную при 950°C градиентную плёнку Au_(NP)/GGG методом реактивного ионного распыления был нанесён слой диэлектрического Bi-замещённого феррита граната (Bi_{2.0}Gd_{1.0}Fe_{3.8}Al_{1.2}O₁₂). Кристаллизация плёнки феррита осуществлялась посредством отжига полученной композитной структуры Bi:YIG/Au_(NP)/GGG на воздухе при температуре 680°C в течение 20 мин.

На рис. 11а представлены спектры пропускания плёнки Au/GGG до отжига. В легенде указаны значения эффективной толщины h_{eff} плёнки на соответствующих участках.

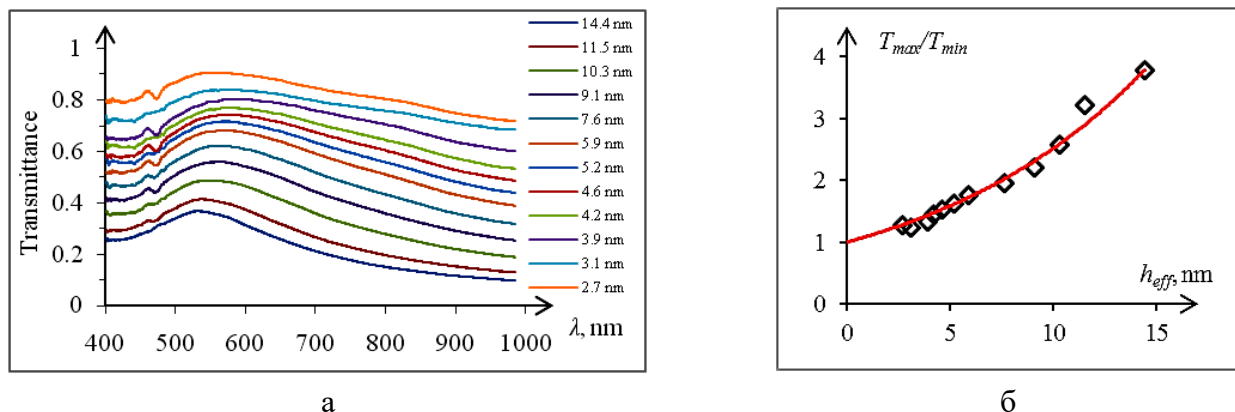


Рис. 11 – Спектры оптического пропускания плёнок Au/GGG (до грануляции) для различных значений h_{eff} вдоль градиента (а), зависимость отношения максимального T_{max} и минимального T_{min} коэффициентов пропускания от h_{eff} (б).

Как видно из представленных результатов, вид спектров пропускания соответствуют объёмному поглощению Au, 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. 116), что также свидетельствует об объёмном характере поглощения в плёнке.

На рис. 12а представлены спектры пропускания плёнки Au после отжига (750°C , 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. Во-вторых, для самых толстых участков покрытия наблюдаются два пика: первый "голубой" пик (500–540 nm) соответствует квадрупольному резонансу, второй "красный" пик – дипольному.

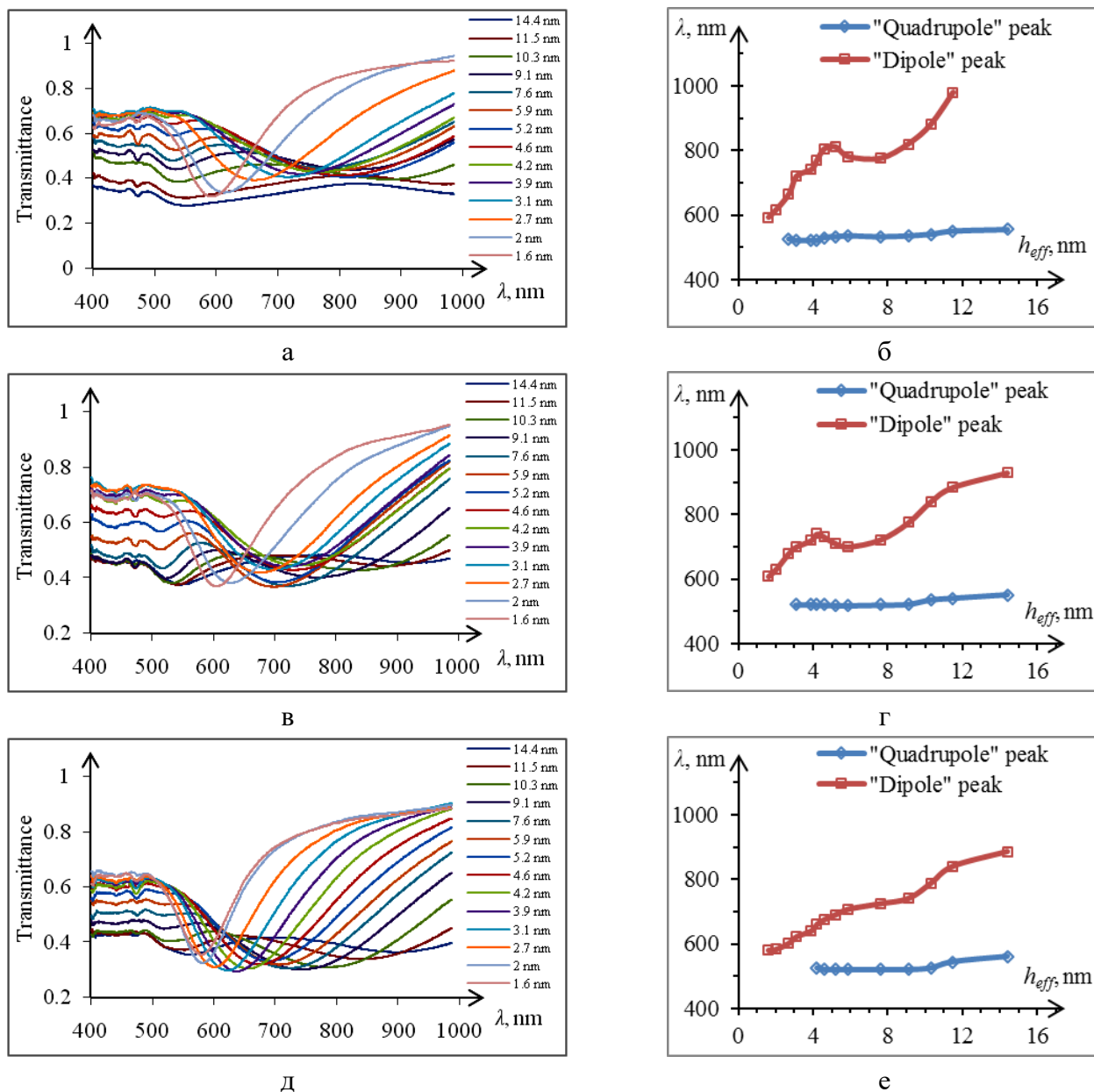


Рис. 12 – Спектры пропускания nanoостровковых плёнок $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ для различных значений h_{eff} вдоль градиента и зависимость положения плазмонного резонанса от h_{eff} :
а, б – $T_{\text{TAG}} = 750^{\circ}\text{C}$; в, г – $T_{\text{TAG}} = 850^{\circ}\text{C}$; д, е – $T_{\text{TAG}} = 950^{\circ}\text{C}$.

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. 126). Такой эффект, предположительно, 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.

Спектры пропускания плёнки $Au_{(NP)}/GGG$, гранулированной при температуре 850°C, показаны на рис. 12в. Отличие от предыдущего образца составляет положение пика дипольного резонанса для наиболее толстых участков покрытия, а также сдвиг участка "красного" смещения дипольного резонанса в область меньших h_{eff} (рис. 12г).

На рис. 12д показаны спектры пропускания в различных участках градиента h_{eff} наноостровковой плёнки $Au_{(NP)}/GGG$ после ТАГ при температуре 950°C в течение 10 мин. Для данной плёнки наблюдается "синее" смещение пиков дипольного плазмонного резонанса с незначительным замедлением в области, где при низких температурах отжига наблюдалось "красное" смещение (рис. 12е). Так же следует отметить, что в диапазоне эффективных толщин 3.9–1.6 нм при уменьшении h_{eff} наблюдается уменьшение высоты плазмонного пика.

Таким образом при исследовании оптических спектров $Au_{(NP)}/GGG$ обнаружены два типа резонансных колебаний плазмон-поляритонов, которые соответствуют дипольным и квадрупольным модам в частицах Au. Показано, что максимальная добротность этих колебаний реализуется при $T_{TAG} = 950^\circ\text{C}$. Исследовано влияние размерного фактора h_{eff} на резонансные частоты локализованных ППР и показано, что с уменьшением h_{eff} резонансные частоты обоих типов колебаний испытывают в основном «синее» смещение, особенно сильное для дипольной моды (от 900 до 600 нм).

На рис. 13 представлены результаты РЭМ-исследования (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности наноостровковой плёнки $Au_{(NP)}/GGG$ с градиентом h_{eff} после грануляции (950°C, 10 мин). На вставках к снимкам представлены результаты статистического анализа распределения наноостровков по размерам (столбцы – данные экспериментального статистического анализа, кривые – аппроксимация функцией Гаусса).

На рис. 13с показано изменение эффективной толщины покрытия h_{eff} вдоль градиента в точках исследования. На рис. 13т представлена зависимость максимума аппроксимации распределения наноостровков от эффективной толщины 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.

На рис. 13с показано изменение эффективной толщины покрытия h_{eff} вдоль градиента в точках исследования. На рис. 13т представлена зависимость максимума аппроксимации распределения наноостровков от эффективной толщины 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.

Физический смысл такой экстраполяции состоит в том, что при неограниченном стремлении h_{eff} островковой плёнки к нулевому значению (количество материала плёнки на подложке крайне мало) поверхностная концентрация островков так же неограниченно убывает. При таких условиях наименьший возможный размер островка и является наиболее вероятным. Таким образом, зная функциональную зависимость $d_{max}(h_{eff})$ минимальный размер островка может быть определён как $d_{max}(0)$. Учитывая, что в нашем случае функциональная зависимость $d_{max}(h_{eff})$ является линейной, минимальный размер островка соответственно будет равен свободному члену линейного уравнения аппроксимирующей прямой. Для плёнки $Au_{(NP)}/GGG$ гранулированной при 950°C (рис. 13т) минимальный радиус наноостровка составляет 12.7 нм.

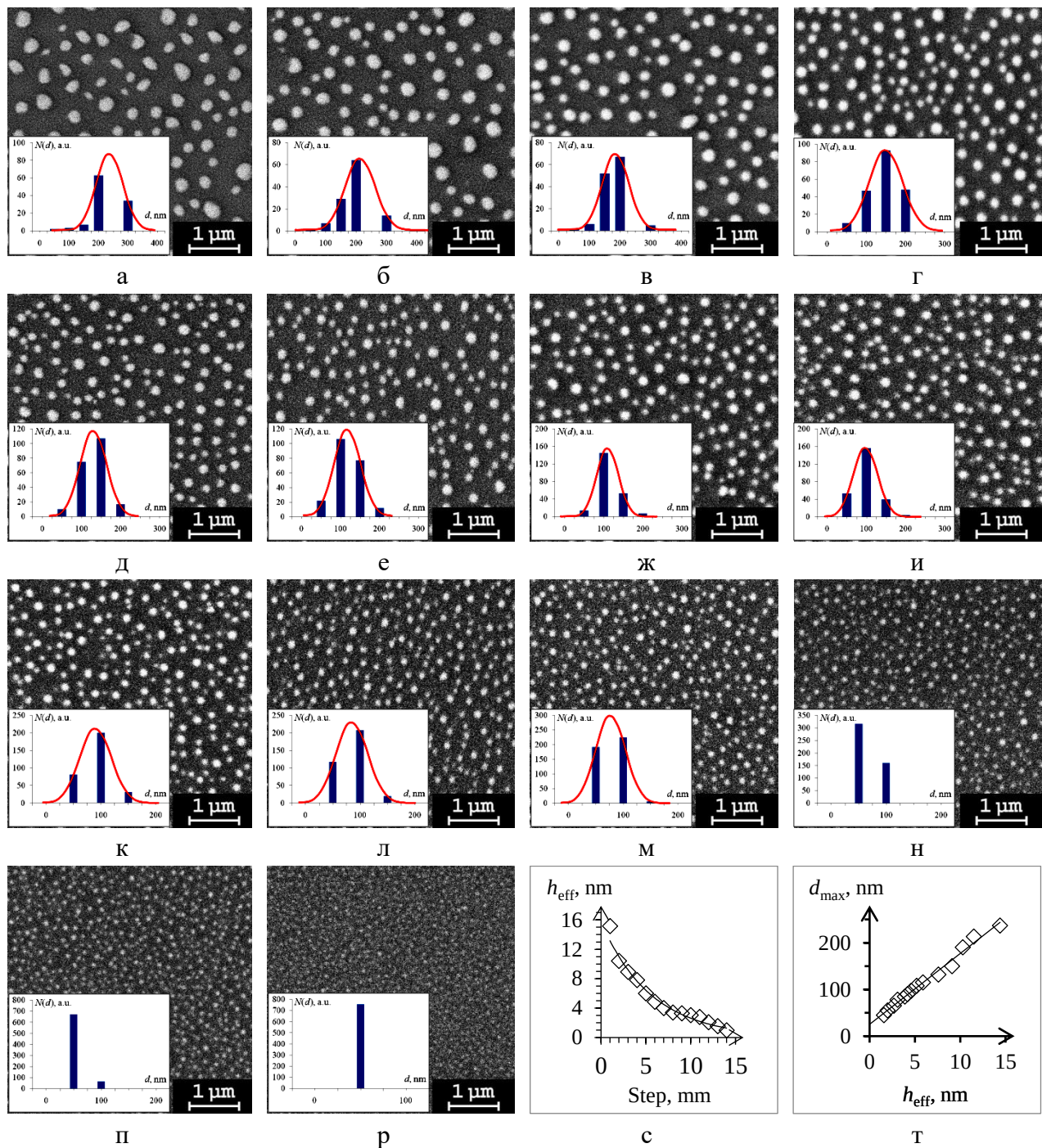


Рис. 13 – РЭМ-исследование (РЭМ-106 SELMI) морфологии поверхности на разных участках островковой плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ вдоль градиента h_{eff} ($T_{\text{TAG}} = 950^\circ\text{C}$). (a–p) – различные участки градиента h_{eff} (на вставках – разброс островков по размерам: столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса). (с) – изменение h_{eff} вдоль градиента в точках исследования. (т) – зависимость максимума распределения от h_{eff} .

На рис. 14 показаны спектры пропускания нанокompозита $\text{Bi}:\text{YIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, структура которого получена при напылении феррит-граната ($\text{Bi}_{2.0}\text{Gd}_{1.0}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$) толщиной 100 нм на поверхность nanoостровковой плёнки $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ с градиентом h_{eff} , гранулированной при 950°C .

В спектрах (рис. 14) можно отметить ряд особенностей. Во-первых, в диапазоне 400 – 550 нм наблюдается сильное уменьшение коэффициента пропускания, вызванное объёмным поглощением плёнки феррит-граната. Во-вторых, наблюдается сильное смещение плазмонных пиков в красную область по сравнению со спектрами $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ до напыления граната (см. рис. 12е), что связано с

влиянием диэлектрической гранатовой оболочки ($\varepsilon = 5.817 + 0.0938i$) на металлических наночастицах. В-третьих, в отличие от спектров $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, в спектрах нанокompозита $\text{Bi}_{2.0}\text{Gd}_{1.0}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ 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 взаимодействием соседних квадрупольных плазмонных осцилляторов (связанные колебания) [7].

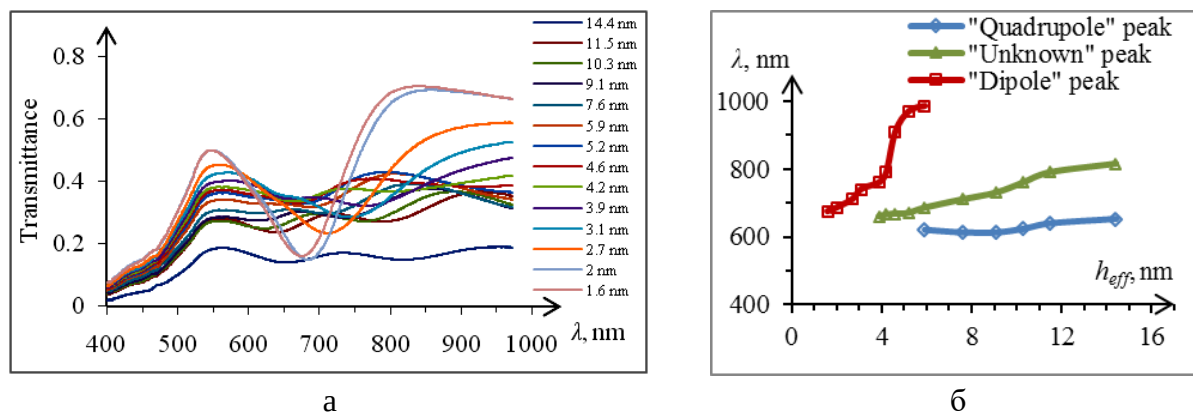


Рис. 14 – Спектры пропускания композитной структуры $\text{Bi:YIG}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ для различных участков градиента h_{eff} плёнки Au (а). Смещение плазмонных пиков при изменении h_{eff} плёнки Au (б).

Помимо локализованных плазмонных резонансов представляло интерес исследование влияния размерных эффектов на возбуждение и распространение плазмонных колебаний в условиях поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР), а также условий перехода от поверхностного к локализованному ППР. Исследование поверхностных ППР в градиентной плёнке Au на подложке SiO_2 осуществлялось методом Кретчмана. Полученные результаты для различных значений h_{eff} плёнки Au/SiO_2 представлены на рис 15.

На рис. 15а,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 с $h_{\text{eff}} > 2$ нм наблюдается пик ППР. При этом «размытие» резонансного пика на самых тонких участках плёнки Au ($h_{\text{eff}} \leq 2$ нм) может свидетельствовать об островковой структуре сверхтонких участков исходной градиентной плёнки и переходе от поверхностного к локализованному ППР. На рис. 15в-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. 15в-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 плазмон-поляритонные волны. Так, на участке $h_{\text{eff}} = 7 - 14,5$ 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 с уменьшением толщины плёнки Au, снижается также 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 $h_{eff} \leq 2$ нм, структура плёнки, как отмечалось выше, является nanoостровковой, что подтверждается видом резонансных кривых и свидетельствует об изменении типа плазмонных колебаний с поверхностного на локализованный. В данном случае видно, что с уменьшением h_{eff} резонансный угол резко возрастает, а λ_{p-p} уменьшается.

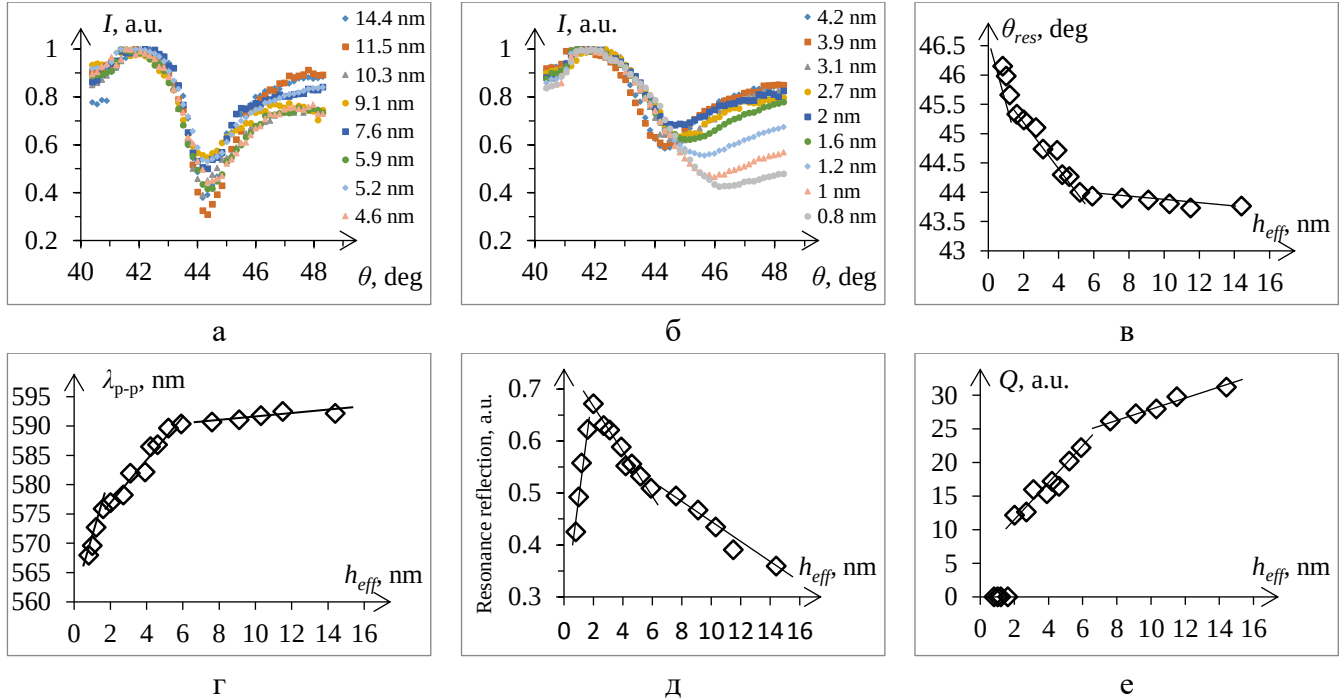


Рис. 15 – Резонансные кривые ППР в плёнке Au/SiO₂ на различных участках вдоль градиента h_{eff} (а, б). Зависимости от h_{eff} резонансного угла ППР (в), резонансной длины плазмон-поляритонной волны (г), коэффициента отражения при резонансе (д), добротности ППР (е).

Особого внимания при рассмотрении заслуживает зависимость резонансного коэффициента отражения R (Resonance reflection) от эффективной толщины плёнки Au/SiO₂ (рис. 15д). Она также имеет три чётко выраженных линейных участка. Минимальные значения R наблюдаются на «толстых» участках градиентной плёнки Au/SiO₂, для которых характерно малое затухание и высокая добротность плазмон-поляритонных волн. Резкий рост R в диапазоне толщин 6 – 2 нм вызван уменьшением взаимодействия оптического излучения с бегущими плазмон-поляритонными волнами, обусловленным началом спонтанной грануляции плёнки. В диапазоне эффективных толщин от 2 нм и менее наблюдается резкий спад коэффициента отражения, что свидетельствует об эффективном взаимодействии света с полностью гранулированной островковой структурой плёнки посредством возбуждения локализованных плазмонных состояний.

Таким образом показано, что изменение структуры плёнки в сверхтонкой области со сплошной на островковую является основной причиной перехода от поверхностного к локализованному ППР.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод «тонкой заслонки» для синтеза сверхтонких и наноструктурированных 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 наноструктурированных плёнок широкого ряда металлов.

2. Показано, что образование наноструктур 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 наноструктур методом термоактивированной грануляции существует минимальная эффективная толщина исходного покрытия, ниже которой образование наноструктур 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 основном, с процессами наноструктурирования в результате минимизации поверхностной энергии покрытия.

5. Температурная зависимость проводимости сверхтонких и наноструктурированных 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.

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 плазмон-поляритонных состояний, в наноструктурированной плёнке $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$, существенно зависят от условий термоактивированной грануляции, размерных факторов и магнитоэлектрического окружения. В нанокompозите $\text{Bi}_{2.0}\text{Gd}_{1.0}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}/\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ наблюдаются сильный «красный» сдвиг размерных зависимостей резонансных частот дипольных и квадрупольных типов плазмонных колебаний и появление дополнительной колебательной моды.

9. Эффективность резонансного возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов существенно меняется при переходе структуры плёнки Au/SiO_2 от однородной к наноструктурированной, что выражается в резком уменьшении добротности плазмон-поляритонного резонанса за счёт размытия резонансного пика и сопровождается увеличением оптического поглощения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.
2. 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).
3. 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.
4. 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.
5. 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).
6. 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.
7. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., et 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).
8. 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).
9. 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.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с. – (Монография).
- [2] Лифшиц И. М. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. / И. М. Лифшиц, В. В. Слезов. // ЖЭТФ Т.35 (1958) стр. 479;
- [3] 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.)
- [4] 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.
- [5] Шалимова К.В. Физика полупроводников / Шалимова К.В. – М.: Энергоатомиздат, 1985. — 392 с.
- [6] 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.
- [7] R. Fujikawa, A.V. Baryshev, J. Kim, H. Uchida, M. Inoue, Contribution of the surface plasmon resonance to optical and magneto-optical properties of a Bi:YIG-Au nanostructure // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – P. 07D301/3