

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В.И. ВЕРНАДСКОГО»
Физико-технический институт

На правах рукописи

ТОМИЛИНА ОЛЬГА АНДРЕЕВНА

**ВЛИЯНИЕ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО
ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПЕРЕХОДА НА СВОЙСТВА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТОНКИХ ПЛЁНОК**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Симферополь
2022

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 кафедры экспериментальной физики,
Физико-технического института
Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского

Официальные оппоненты: Барышев Александр Валерьевич

доктор физико-математических наук, начальник оптической
лаборатории Всероссийского научно-исследовательского
института автоматики им. Н.Л. Духова

Мостовщикова Елена Викторовна

доктор физико-математических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории магнитных полупроводников Института
физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
РАН

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

Защита состоится « 23 » декабря 2022 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета 24.2.318.06 на базе Федерального автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

по адресу: 295007, Республика Крым, г. Симферополь, ул. Ялтинская, 20, зал для защиты диссертаций (аудитория 301).

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/tomilina-olga-andreevna>

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

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.2.318.06

к.ф.-м.н.

Лапин Б.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сверхтонкие и наноструктурные металлические плёнки широко применяются в планарных технологиях микроэлектроники, устройствах плазмонной и магнитоплазмонной сенсорики, для создания управляющих элементов волоконно-оптических линий связи, оптических системах, для биомедицины, фармакологии и нанокатализе, устройствах фотовольтаических преобразователей, фотонике, спинтронике и т.д. Известно, что при изменении структуры металлического покрытия от наноструктурной к сплошной (прямой перколяционный переход) и от сплошной к наноструктурной (обратный перколяционный переход) существенно меняются структурно-фазовые, электрофизические, оптические и другие свойства данного покрытия. Изменение свойств представляет собой фазовый переход второго рода и обусловлено влиянием размерных эффектов на особенности пространственного ограничения электронной подсистемы металлической плёнки.

На динамику прямого и обратного перколяционного перехода влияет множество факторов: метод синтеза, материалы плёнки и подложки, тип и структура поверхности подложки, температура, а при обратной перколяции – толщина покрытия, динамические параметры процесса и т.д. Исходя из вышеизложенного, актуальной научной задачей является исследование динамики изменения свойств тонких плёнок при прямом и обратном перколяционном переходе.

Цель работы состояла в изучении особенностей динамики изменения структурно-фазовых, электрофизических, оптических, плазмонных и каталитических свойств сверхтонких металлических плёнок в окрестности порога перколяции при прямом и обратном перколяционном переходе.

Для достижения поставленной цели, решались следующие **задачи**:

1. Разработать методы и методики синтеза и исследования сверхтонких металлических покрытий в окрестности порога перколяции и создать экспериментальное оборудование для их практической реализации.
2. Исследовать особенности динамики изменения морфологии сверхтонких металлических покрытий при прямом и обратном перколяционном переходе.
3. Исследовать особенности динамики изменения электропроводности сверхтонких металлических покрытий при прямом и обратном перколяционном переходе. Построить математическую модель проводимости наноструктурных плёнок ниже порога перколяции.
4. Исследовать особенности динамики изменения оптических и плазмонных свойств сверхтонких металлических покрытий при прямом и обратном перколяционном переходе.
5. Исследовать влияние размерного фактора на каталитические свойства сверхтонких металлических покрытий в окрестности порога перколяции.

Научная новизна полученных результатов.

1. В работе активно использован метод «тонкой заслонки» для получения сверхтонких и наноструктурных градиентных покрытий при вакуумном осаждении. С применением данного метода **впервые** было проведено систематическое исследование влияния размерных эффектов на комплекс структурных, оптических, плазмонных и каталитических свойств сверхтонких металлических плёнок в окрестности порога перколяции.
2. **Показано**, что при обратном перколяционном переходе в результате термоактивированной грануляции температурная зависимость проводимости может изменять тип проводимости с металлического (выше порога перколяции) на активационный (ниже порога перколяции), либо может иметь *N*-образный вид, связанный с необратимыми структурными изменениями в плёнке.

3. **Впервые** предложена активационная модель прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, учитывающая форму потенциального барьера между островками, для описания особенности динамики изменения проводимости металлических плёнок ниже порога перколяции.

4. **Впервые** продемонстрированы возможности исследования динамики прямого и обратного перколяционных переходов в сверхтонких металлических плёнках по изменению их оптических и плазмонных свойств.

5. Исследовано влияние размера металлических наночастиц Ni-катализатора на размеры углеродных нанотрубок, синтезированных методом каталитического пиролиза углеводородов. **Впервые** показано, что в зависимости от размера наночастиц катализатора существует три размерных диапазона синтеза углеродных нанотрубок.

Научная и практическая значимость работы.

Научные результаты полученные при выполнении работы имеют как фундаментальное, так и прикладное значение, и позволяют расширить знания в области нанотехнологий и физики тонких плёнок. Данные об особенностях динамики свойств тонкоплёночных покрытий могут быть применены при проектировании и изготовлении устройств микро- и наноэлектроники, фотоники, нелинейной оптики, плазмоники, спинтроники и т.д. Примененные в работе авторские методы и методики синтеза и исследования свойств тонкоплёночных покрытий в окрестности порога перколяции позволили получить принципиально новые результаты об особенностях изменения свойств тонкоплёночных металлических покрытий в окрестности порога перколяции.

В частности, в работе применен оригинальный способ «тонкой заслонки» для синтеза неоднородных сверхтонких и наноостровковых металлических покрытий с градиентом толщины вдоль выбранного направления. Данный способ позволяет реализовать систематические исследования влияния размерных факторов на структурные, электрофизические, оптические, плазмонные и каталитические свойства этих покрытий при структурно-фазовом перколяционном переходе, как прямом, так и обратном. Основываясь на полученных в работе данных, можно проектировать и синтезировать тонкоплёночные покрытия и наноразмерные структуры с заданными техническими характеристиками.

Положения, выносимые на защиту:

1. В тонких металлических плёнках возможна реализация обратного перколяционного перехода методом термической грануляции. Данный переход является активационным и представляет собой структурный фазовый переход второго рода из метастабильной фазы «сплошная плёнка» к стабильной фазе «ансамбль наноостровков» за счёт релаксации напряжений поверхностных состояний на поверхности плёнки и на интерфейсе плёнки и подложки.

2. При прямом перколяционном переходе проводимость тонких металлических плёнок при их непосредственной конденсации на диэлектрической подложке выше точки фазового перехода хорошо согласуется с классической теорией перколяции. Проводимость плёнок ниже порога перколяции имеет отклонение от классической теории и может быть описана в рамках модели активационной проводимости с учётом квантовых эффектов.

3. При обратном перколяционном переходе температурная зависимость проводимости в зависимости от исходной структуры плёнки либо меняется с «металлической» на активационную, либо имеет N -образный вид.

4. При прямом и обратном перколяционном переходе в тонких металлических плёнках наблюдается изменение типа оптического поглощения с резонансного плазмонного на объёмное и наоборот. Изменение оптических свойств плёнок при обратном переходе является необратимым и обусловлено структурными изменениями в плёнке.

5. При перколяционном переходе тип плазмонных колебаний в металлических плёнках меняется с локализованных колебаний ниже порога перколяции на поверхностные бегущие волны

выше порога перколяции. Подобное изменение обусловлено влиянием размерного фактора на электрическую поляризуемость плазмонного покрытия.

6. Существует корреляция между размерами каталитических наночастиц Ni и диаметром синтезированных углеродных нанотрубок. В зависимости от размера частиц катализатора наблюдаются три размерных диапазона синтеза углеродных нанотрубок: когда диаметр нанотрубок примерно равен диаметру катализатора, существенно меньше диаметра катализатора и, когда диаметр нанотрубок не зависит от диаметра катализатора. Существование размерных диапазонов обусловлено реализацией разных механизмов роста.

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:

1. XXII, XXIII, XXIV, XXV Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» ВИП-2015, ВИП-2017, ВИП-2019 (Москва, РФ, 2015, 2017, 2019, 2021);
2. I, II, III, IV, V научная конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь, РФ, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019);
3. III, VI, VII, VIII школа-конференция с международным участием «Saint-Petersburg OPEN» (Санкт-Петербург, РФ, 2016, 2019, 2020, 2021);
4. XVI, XVII, XVIII, XIX Международная конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» (Алушта, РФ, 2016, 2018, 2020, 2022);
5. Ежегодная научная конференция «Ломоносовские чтения – 2018». (Севастополь, 2018);
6. Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ – 25» (Севастополь, 2019);
7. Международная конференция «Функциональные материалы» ICFM-2021 (Алушта, 2021).

Личный вклад автора заключается в: разработке методов, методик и оборудования для получения и исследования сверхтонких металлических покрытий в окрестности порога перколяции, проведении исследований электропроводящих свойств сверхтонких металлических покрытий на диэлектрических подложках, оптических и плазмонных свойств сверхтонких металлических покрытий при прямом и обратном перколяционном переходе, каталитических свойств nanoостровковых плёнок, построении соответствующих теоретических моделей. Автор принимал участие в проведении лабораторных исследований поверхностной морфологии образцов средствами РЭМ и АСМ, а также принимал активное участие в анализе и интерпретации результатов исследований, написании статей.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 26 научных трудов, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах и 7 в трудах научных конференций, 1 ноу-хау и 9 тезисов докладов на конференциях. Список основных публикаций приведен в конце работы.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из вступления, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы из 114 наименований. Глава 1 содержит литературный обзор по теме исследования, в главе 2 описаны применённые экспериментальные методы и методики, главы 3–5 посвящены описанию основных результатов исследования. Диссертационная работа изложена на 136 страницах печатного текста, содержит 60 рисунков и 2 таблицы.

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 nanoостровковых плёнок. Рассмотрены основные механизмы и модели образования (роста) данных плёнок. В этой же главе рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты особенностей прямого и обратного перколяционного перехода и их влияния на электрические, оптические, плазмонные и каталитические свойства сверхтонких и nanoостровковых плёнок.

Анализ литературных источников показал, что исследования особенностей влияния прямого и обратного перколяционного перехода на свойства (электрические, оптические, плазмонные и каталитические) сверхтонких и nanoостровковых 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 nanoостровковых 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, плазмонных и каталитических свойств полученных образцов сверхтонких и nanoостровковых металлических плёнок. В частности, приводится описание оригинального оборудования и устройств, разработанных в соавторстве с научным коллективом.

Третья глава посвящена исследованию особенностей изменения структуры сверхтонких металлических плёнок при прямом и обратном перколяционном переходе.

С применением метода «тонкой заслонки» исследована динамика прямого (концентрационного) перехода. На рис. 1 показаны РЭМ-снимки морфологии различных участков поверхности плёнки Au на подложке гадолиний-галлиевого граната Au/GGG вдоль градиента эффективной толщины h_{eff} . Под эффективной толщиной следует понимать объём материала, осаждённого на единичную поверхность.

Рисунки 1а-г демонстрируют последовательные этапы развития островковой структуры покрытия по мере увеличения его эффективной толщины. На рис. 1а ($h_{eff} \rightarrow 0$ нм) наблюдаются отдельные островки с формой близкой к круглой и размером 20 – 50 нм, отстоящие друг от друга на расстоянии порядка 0.3 – 1 мкм. На рис. 1б ($h_{eff} \approx 1$ нм) так же видны отдельные дискретные островки, однако они имеют больший разброс по размерам (от 5 до 50 нм) и форму отличную от круглой. На рис. 1в ($h_{eff} \approx 2$ нм) видны крупные дискретные островки неправильной формы, разделённые промежутками до 20 нм. На рис. 1г ($h_{eff} \approx 3$ нм) видно, что образуются дискретные плоские островки неправильной формы, образование перколяционных каналов не наблюдается, так как промежутки между островками образуют сплошную замкнутую сетку.

На рис. 1д ($h_{eff} \approx 4$ нм) видно, что плёнка содержит многочисленные протяжённые (до 200 – 250 нм) дефекты типа «трещина», которые образуют на поверхности хаотичную незамкнутую сетку со сложной разветвлённой структурой. Ширина трещин составляет порядка 2 – 10 нм. Видно, что в структуре покрытия начинают образовываться сплошные металлические перколяционные каналы – наблюдается прямой (концентрационный) перколяционный переход. Для наиболее «толстого» участка плёнки ($h_{eff} \approx 5$ нм) наблюдаются разрозненные дефекты сплошности покрытия в виде «трещин» шириной до 20 нм и длиной до 150 нм (рис. 1е), при этом в целом покрытие имеет

интегральную сплошность. Снимки на рис. 1г-е наглядно демонстрируют последовательные этапы прямого перколяционного перехода от островковой к сплошной структуре покрытия.

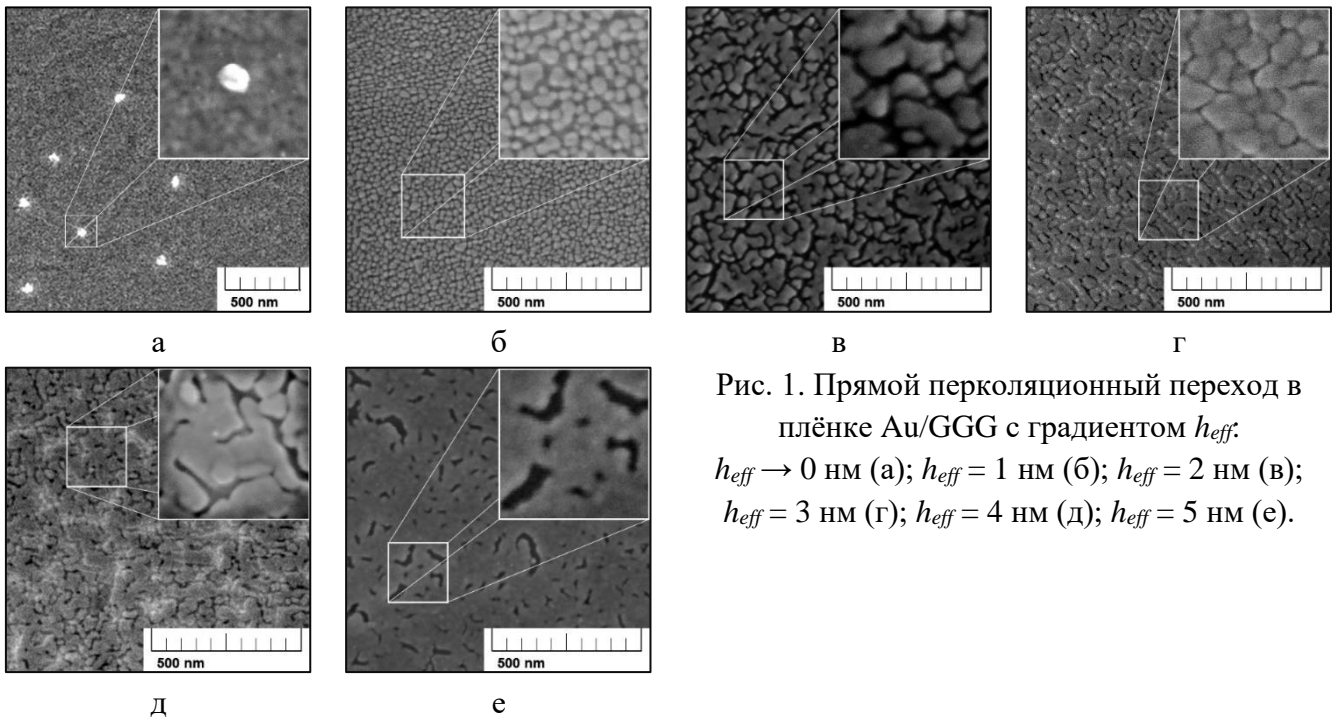


Рис. 1. Прямой перколяционный переход в плёнке Au/GGG с градиентом h_{eff} : $h_{eff} \rightarrow 0$ нм (а); $h_{eff} = 1$ нм (б); $h_{eff} = 2$ нм (в); $h_{eff} = 3$ нм (г); $h_{eff} = 4$ нм (д); $h_{eff} = 5$ нм (е).

Особого внимания заслуживает вопрос о пространственной форме наностроек, полученных методом «тонкой заслонки». Для этого методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были проведены исследования морфологии поверхности градиентной наностроекковой плёнки Au/GGG в области с $h_{eff} = 1$ нм, т.е. со структурой ниже порога перколяции. На рис. 2 представлены АСМ-снимок и 3D-диаграмма рельефа поверхности данной плёнки.

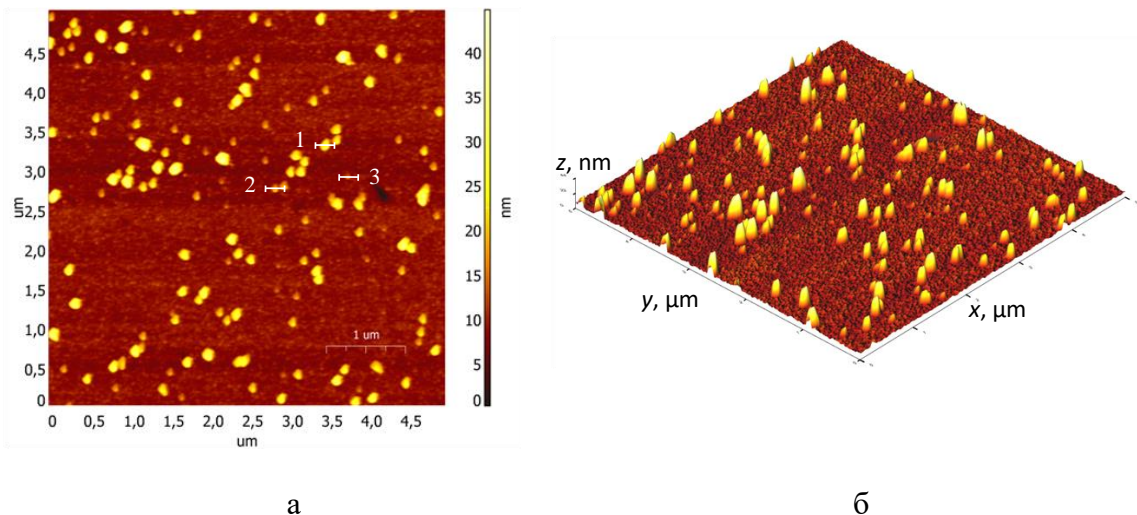


Рис. 2. АСМ-снимки рельефа поверхности наностроекковой плёнки Au/GGG, полученной методом «тонкой заслонки» (участок $h_{eff} = 1$ нм): а – 2D-снимок; б – 3D-диаграмма.

На рис. 2а показаны отрезки сечений островков разного размера. Соответствующие им диаграммы профиля представлены на рис. 3. Для наглядности и удобства восприятия формы островков, масштаб осей выбран одинаковым.

Как видно из рисунка, форма островков может быть аппроксимирована полуэллипсоидом вращения (структура типа «блин») с аспектным соотношением близким к 0.11.

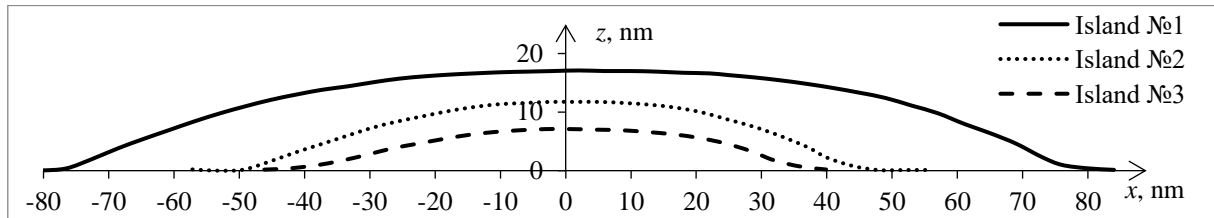


Рис. 3. Диаграммы сечений поперечного профиля островков

Для исследования временной динамики структурной декомпозиции тонких металлических плёнок при термоактивированной грануляции (обратный перколяционный переход, ОПП) была изготовлена серия из 6 образцов плёнок Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм).

Грануляция осуществлялась методом изотермического отжига на воздухе при температуре 550°C , в течение 1, 2, 5, 10, 30 и 60 мин соответственно для разных образцов. Результаты РЭМ исследования морфологии поверхности показаны на рис. 4.

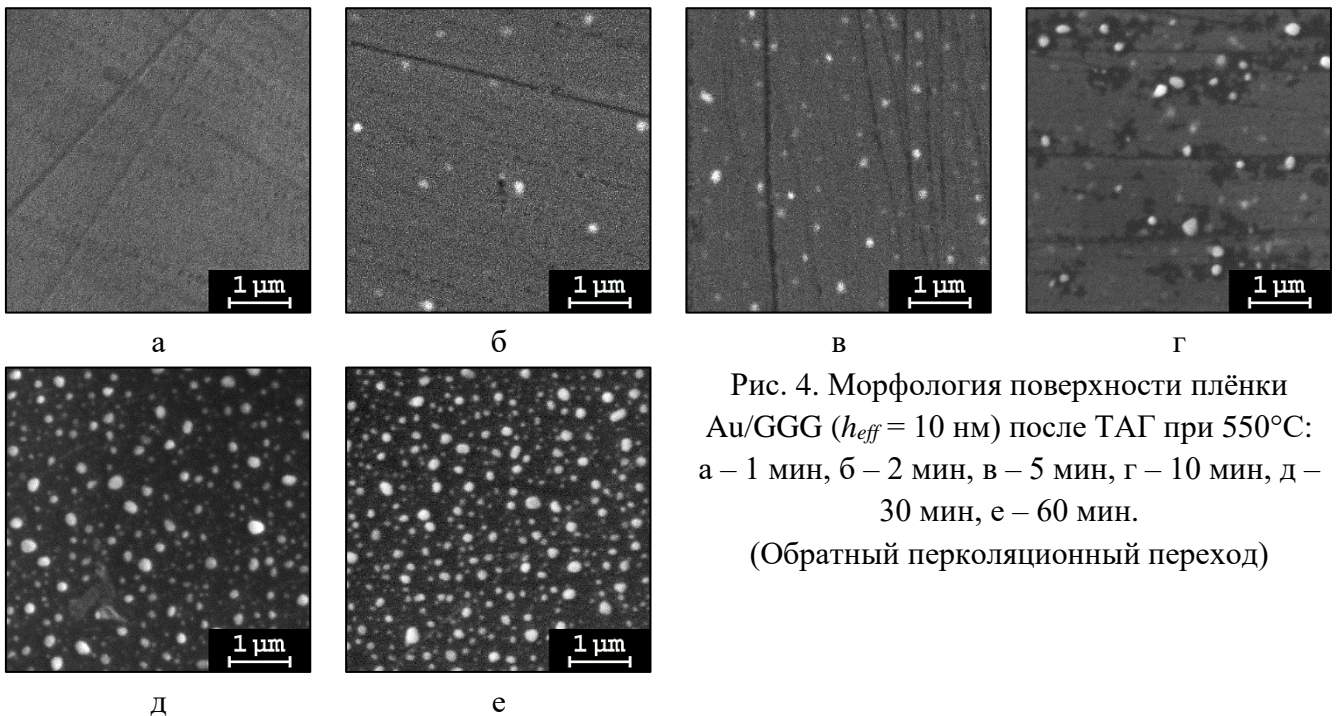


Рис. 4. Морфология поверхности плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) после ТАГ при 550°C : а – 1 мин, б – 2 мин, в – 5 мин, г – 10 мин, д – 30 мин, е – 60 мин.
(Обратный перколяционный переход)

Так при малом времени отжига 1 мин. (рис. 4а) структура плёнки Au/GGG является однородной и сплошной. После отжига 2 мин. (рис. 4б) начинают образовываться отдельные nanoостровки, отстоящие друг от друга на большом расстоянии. Примечательно, что островки образуются на поверхности сплошной плёнки Au, что возможно только в результате термоактивированной поверхностной самодиффузии, механизм которой подробно рассмотрен в [1]. После отжига плёнки в течение 5 мин. (рис. 4в) количество островков увеличивается, однако сама плёнка по-прежнему остаётся сплошной. После 10 мин. отжига (рис. 4г) плёнка начинает терять сплошность и в её структуре появляются дефекты типа «трещина», однако протяжённые перколяционные каналы ещё сохраняются. Отжиг 30 мин. (рис. 4д) приводит к почти полной грануляции плёнки, остаются лишь отдельные участки. При этом структура покрытия представляет собой ансамбль самоорганизующихся наночастиц золота $\text{Au}_{(NP)}/\text{GGG}$. И после 60 мин. отжига (рис. 4е) структура покрытия становится полностью nanoостровковой.

На рис. 5 показаны диаграммы статистики nanoостровков по размерам, полученные в результате анализа РЭМ-снимков на рис. 4.

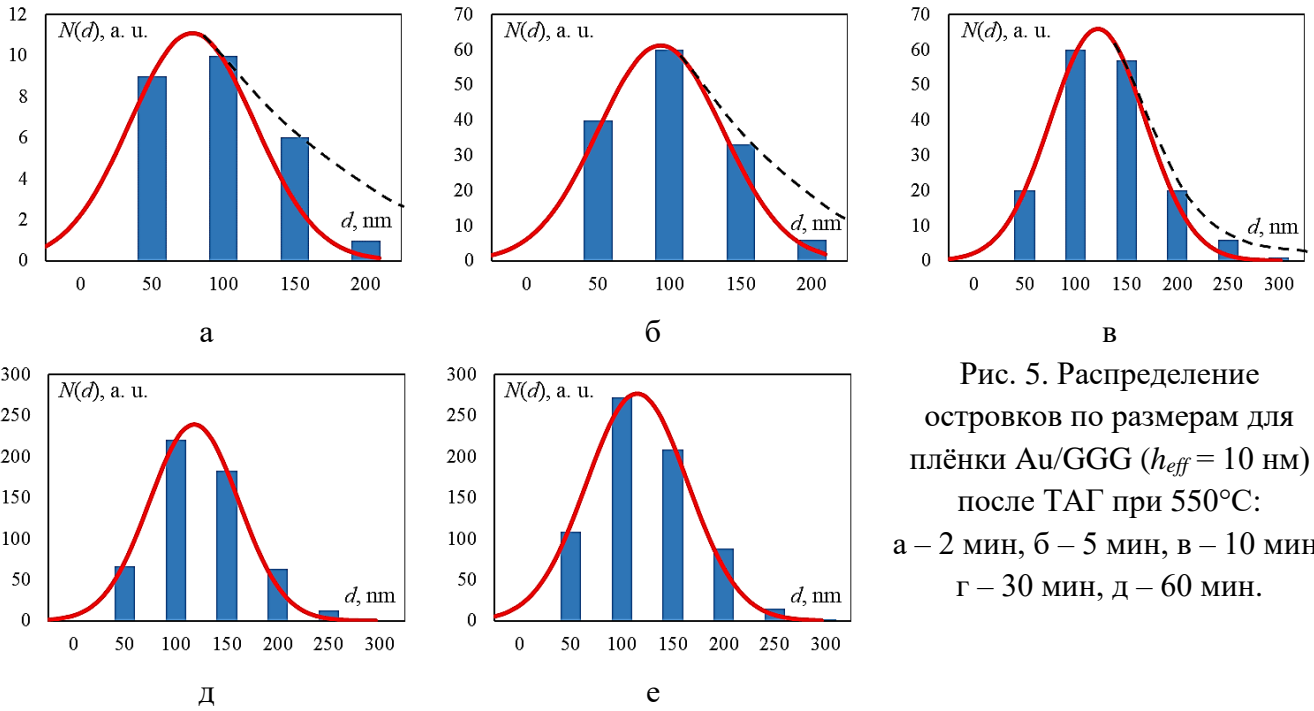


Рис. 5. Распределение островков по размерам для плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) после ТАГ при 550°C : а – 2 мин, б – 5 мин, в – 10 мин, г – 30 мин, д – 60 мин.

Как видно из рис. 5, при малых временах отжига 2 – 10 мин. (ниже порога перколяции) наблюдается сильная асимметрия распределения наностроек по размерам (показана пунктирной линией). Строго говоря после отжига 2 и 5 мин. самый большой островковый кластер – это вся плёнка, поскольку островки образуются на поверхности сплошного однородного покрытия (при анализе размер самого большого кластера условно принят равным полю зрения РЭМ).

Анализ асимметрии распределения на основании параметра асимметрии $\Delta = \frac{d_{max} - d_0}{d_0 - d_{min}}$, где d_{max} , d_{min} и d_0 – соответственно самый большой, самый маленький и наиболее вероятный размер островков в распределении, показан на рис. 6а. На рис. 6б показана зависимость положения максимума распределения (наиболее вероятный размер островка) от времени ТАГ.

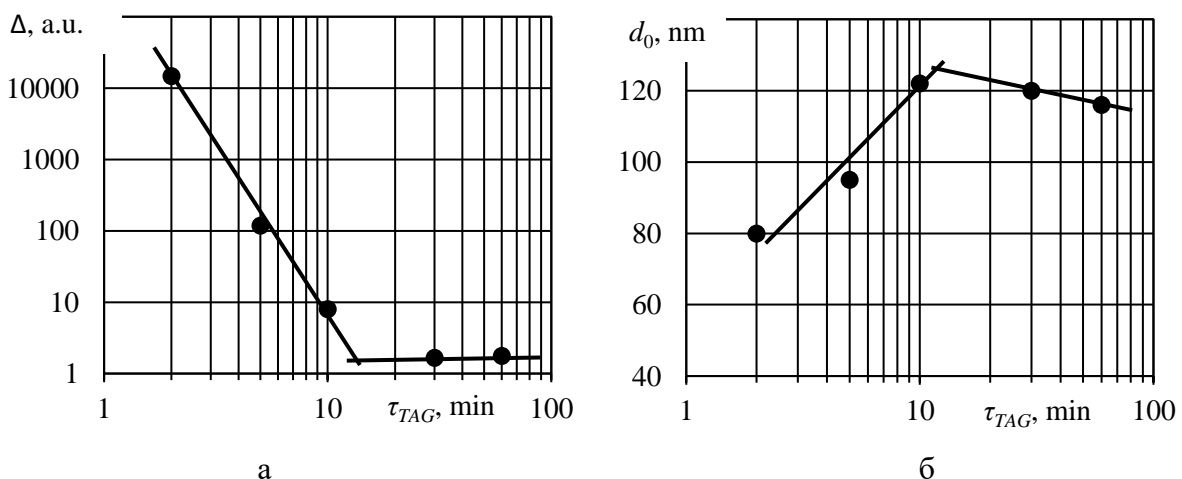


Рис.6. Зависимость от времени отжига (Au/GGG, $h_{eff} = 10$ нм, после ТАГ при 550°C): а – показателя асимметрии распределения, б – наиболее вероятного размера островков.

Видно, что для малых времён отжига показатель асимметрии распределения имеет убывающую экспоненциальную зависимость от времени отжига, в то время как для «больших» времён τ_{TAG} показатель асимметрии практически не меняется, приближаясь к единице. Таким

образом, асимметричность распределения, обусловленная наличием в структуре плёнки больших кластеров, является прямым «индикатором» обратного перколяционного перехода. Также видно, что с увеличением времени отжига значение наиболее вероятного размера островков d_0 сначала увеличивается, а после обратного перколяционного перехода уменьшается по экспоненциальному закону. Таким образом в точке перколяционного перехода функция зависимости наиболее вероятного размера островков d_0 от времени грануляции имеет излом и также может служить «индикатором» фазового перехода второго рода, т.е. обратного перколяционного перехода.

Анализ температурных особенностей формирования островковой структуры при изохронной термоактивированной грануляции проводился для плёнок Au/GGG с эффективной толщиной $h_{eff} = 10$ нм. В данном эксперименте время отжига τ_{TAG} составляло 10 мин. для всех образцов, а температура составляла 450°C, 550°C, 680°C, 750°C, 850°C и 950°C соответственно. Результаты анализа морфологии поверхности образцов после ТАГ представлены на рис. 7.

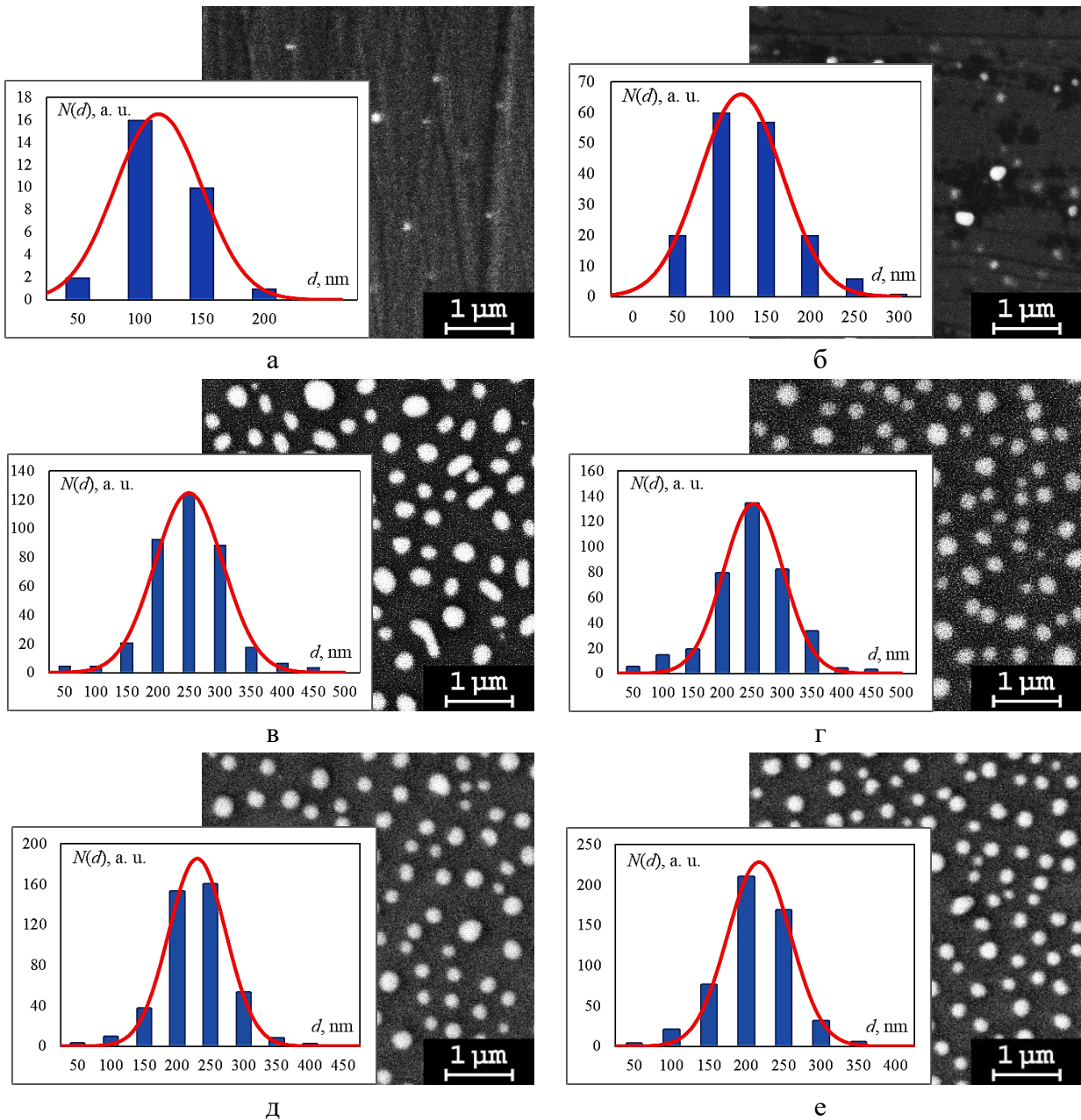


Рис. 7. Морфология поверхности плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) после изохронного отжига 10 мин. при: а – 450°C, б – 550°C, в – 680°C, г – 750°C, д – 850°C, е – 950°C

Как видно из рисунка, после отжига при 450°C в течение 10 мин. (рис. 7а) начинается образование разрозненных самоорганизующихся наночастиц на поверхности сплошной плёнки Au. Как уже было отмечено такой механизм самоорганизации возможен только в результате поверхностной термоактивированной самодиффузии [1]. Следует отметить, что количество наночастиц мало, а расстояние между соседними частицами составляет единицы микрометра, при этом наночастицы имеют наиболее вероятный размер 110 нм (единичные 200 нм).

После отжига при 550°C (рис. 7б) наблюдается нарушение целостности плёночного покрытия в результате формирования более крупных самоорганизующихся наночастиц. Данный этап соответствует началу процесса структурной декомпозиции плёнки (грануляции), предшествующего обратному перколяционному переходу (состояние выше перколяционного перехода). На данном этапе возрастает количество наночастиц и их разброс по размерам, при этом наиболее вероятный диаметр d_0 меняется слабо и равен 120 нм,

В результате отжига при 680°C в течение 10 мин. (рис. 7в) сплошная структура плёнки полностью разрушается (состояние ниже перколяционного перехода). В структуре покрытия наблюдаются разрозненные наночастицы (островки) и отдельные бинарные кластеры типа «гантель». Наиболее вероятный размер островка d_0 составляет 250 нм. Для образцов, отожжённых при 750°C , 850°C и 950°C (рис. 7б-г), наблюдается формирование только единичных островков. Максимум распределения d_0 имеет значения 250, 230 и 217 нм соответственно.

На рис. 8 показаны зависимости наиболее вероятного размера островка d_0 и среднеквадратичного отклонения σ от температуры грануляции T_{TAG} . Как видно из рисунка, при увеличении температуры отжига до ОПП наиболее вероятный размер островка d_0 и дисперсия островков по размерам σ увеличиваются, а после ОПП – уменьшаются, таким образом функции $d_0 = f(T_{TAG})$ и $\sigma = f(T_{TAG})$ в точке фазового перехода имеют излом, что характерно для фазового перехода второго рода (производная будет иметь разрыв).

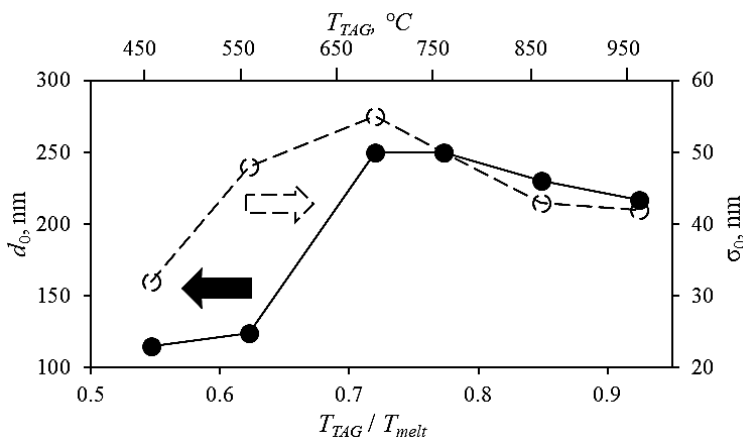


Рис. 8. Зависимость наиболее вероятного размера островка d_0 и среднеквадратичного отклонения σ от температуры грануляции T_{TAG} (на нижней шкале показана температура грануляции, нормированная на температуру плавления объёмного золота T_{TAG} / T_{melt})

Для получения данных о пространственной форме nanoостровков получаемых методом ТАГ были проведены АСМ-исследования морфологии поверхности nanoостровковой плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) после грануляции на воздухе при температуре 950°C в течение 10 мин. (рис. 9).

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

На рис. 9а показаны отрезки сечений отдельных островков. Соответствующие диаграммы профиля показаны на рис. 10. Как видно из представленных диаграмм островки имеют объёмную форму близкую к полуэллипсоиду вращения (полукапли) со средним аспектным соотношением z / x равным 0,5

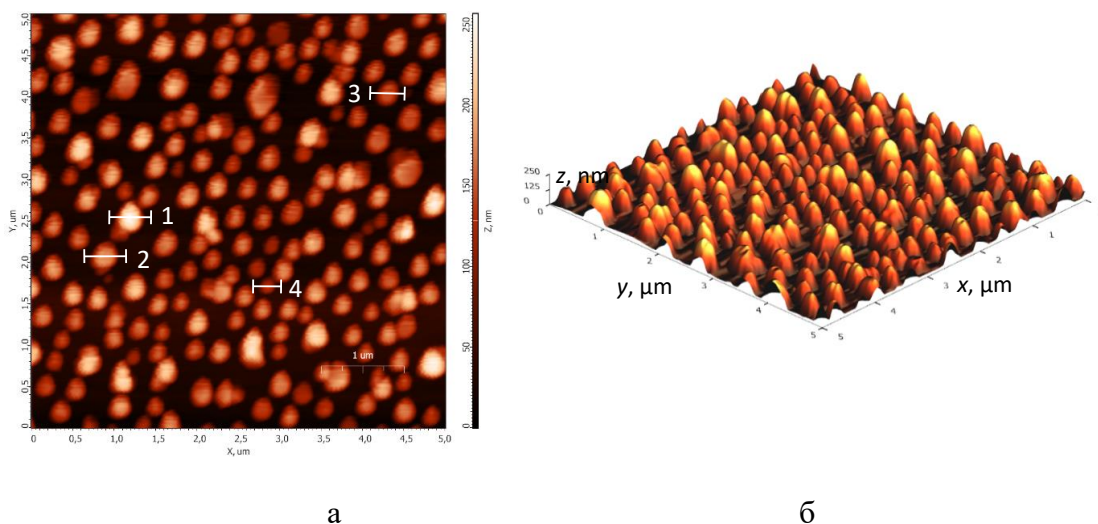


Рис. 9. АСМ-снимки рельефа поверхности nanoостровковой плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм), после ТАГ при $T = 950^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ мин: а – 2D-изображение, б – 3D-диаграмма.

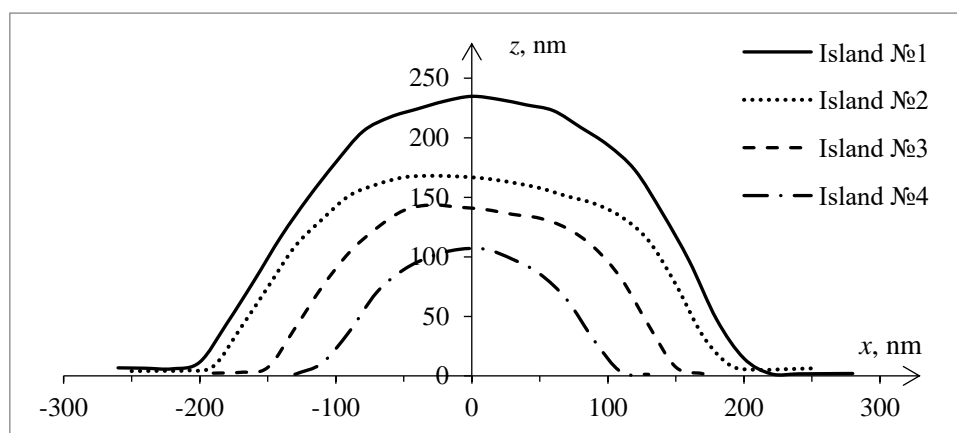


Рис. 10. Диаграммы сечений поперечного профиля островков, полученных методом грануляции плёнки Au/GGG ($h_{eff} = 10$ нм) при $T = 950^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ мин.

В четвёртой главе описаны результаты экспериментальных исследований влияния прямого и обратного перколяционного перехода на электрофизические и оптические свойства сверхтонких металлических плёнок.

Исследование изменения электропроводности плёнок при конденсации (прямой перколяционный переход) проводилось на примере плёнок титана Ti и платины Pt осаждаемых методом термического напыления в вакууме (остаточное давление не более $4 \cdot 10^{-4}$ Па) на диэлектрическую подложку из полированного ситалла проводились *in-situ* при температуре 150°C . Как видно из рис. 11 на начальном этапе осаждения проводимость плёнки мала и увеличивается медленно, что обусловлено островковой структурой плёнки ниже порога перколяции. Далее следует участок быстрого роста проводимости в результате коагуляции островков и формирования протяжённых кластеров и перколяционных каналов с металлическим характером проводимости. На завершающем этапе наблюдается линейная зависимость проводимости от времени, обусловленная увеличением объема сплошного металлического покрытия.

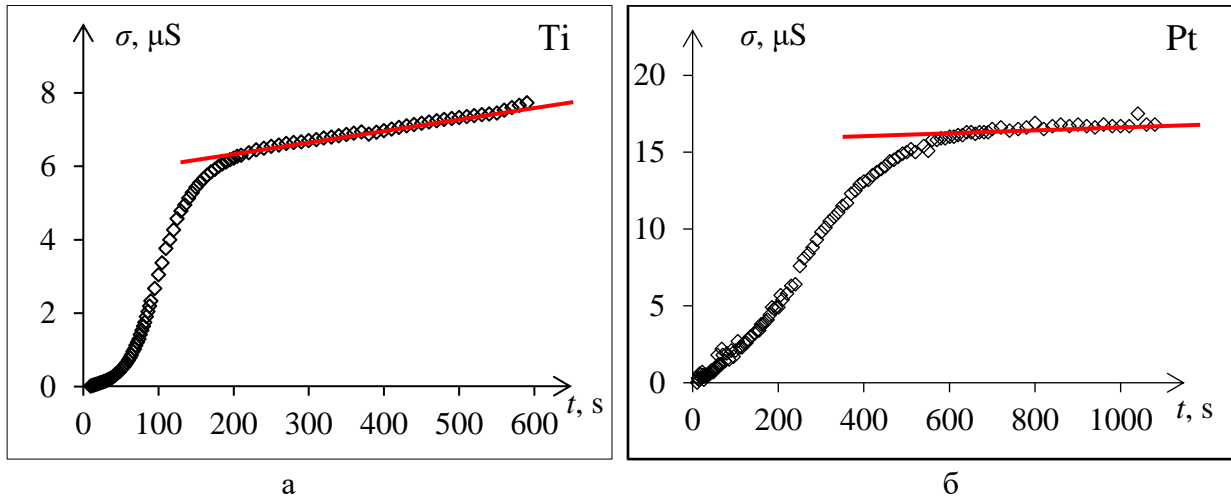


Рис. 11. Динамика изменения проводимости плёнок при конденсации (прямой перколяционный переход): а – Ti, б – Pt. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация участка линейного роста проводимости.

Анализ перколяционного перехода удобно рассматривать в зависимости не от времени t , а от доли занимаемой площади поверхности x . Зависимость сопротивления плёнок Ti и Pt от доли заполнения площади подложки представлена на рис. 12. Анализ экспериментальных точек на основании уравнения классической теории перколяции [2] показан на рис. 12 сплошными линиями, пунктиром показана вертикальная асимптота, которая соответствует критической концентрации x_c (порог перколяции). Для Ti значение $x_c = 0.48$, для Pt – $x_c = 0.43$.

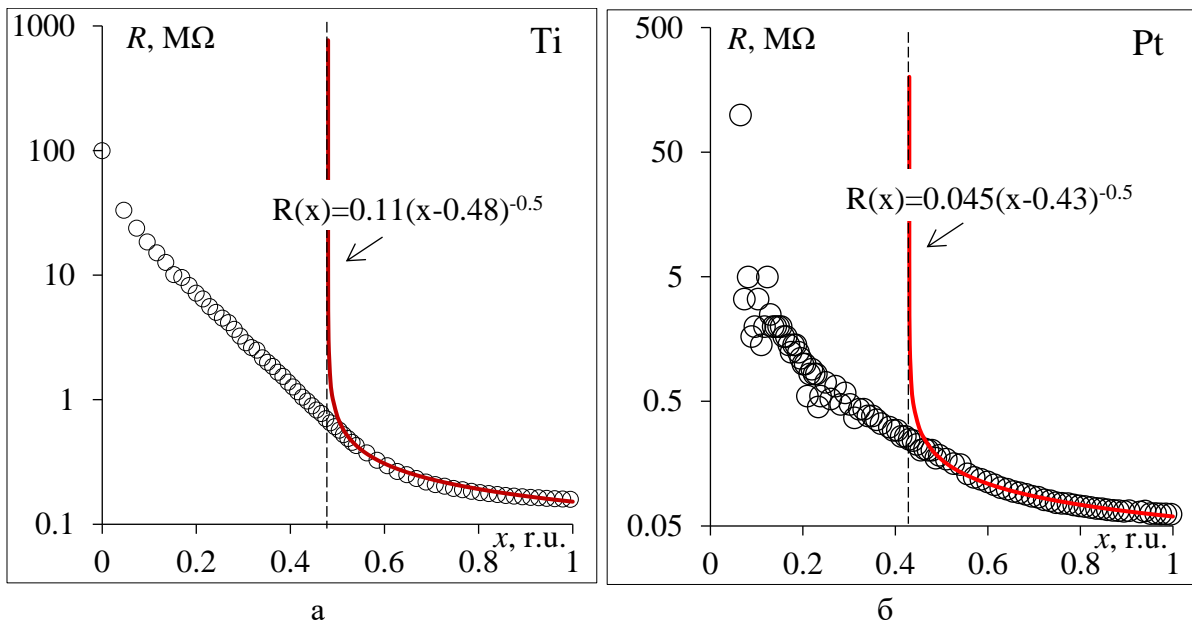


Рис. 12. Зависимость сопротивления плёнок от поверхностной доли содержания металлической компоненты при прямом перколяционном переходе: а – Ti, б – Pt. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – их аппроксимация согласно классической теории [2], вид уравнения аппроксиманты приведен на графиках.

Из анализа графиков на рис. 12 видно, что экспериментальная зависимость сопротивления (или проводимости) тонких плёнок при их конденсации на подложку (прямой перколяционный переход) достаточно хорошо согласуется с классической теорией только выше порога перколяции. В то же время при $x < x_c$ экспериментальные данные расходятся с классической теорией, при этом сопротивление плёнки имеет конечное значение вплоть до $x = 0.1$. Подобное изменение

проводимости плёнки ниже порога перколяции, носит активационный характер и обусловлено квантовыми эффектами в рамках модели прыжковой проводимости [3].

Обратный перколяционный переход в тонких металлических плёнках наблюдается при разрушении перколяционных каналов металлической проводимости в результате структурной декомпозиции плёнки под действием внешних факторов. В настоящей работе структурная декомпозиция плёнок Al и Ti на ситалловой подложке осуществлялась в результате термоактивированной грануляции при нагревании в вакууме, при этом исследовалось изменение проводимости плёнок.

На рис. 13 показана динамика изменения электропроводности плёнок при циклическом процессе нагревания-охлаждения (для Al – 1 цикл, для Ti – 2 цикла), направление процесса показано на рисунке стрелками.

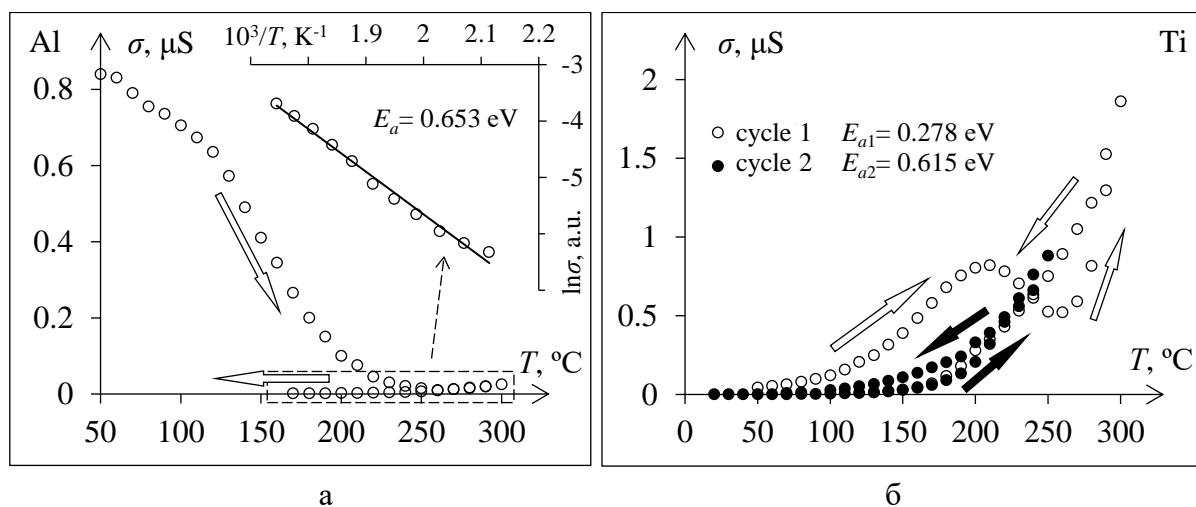


Рис. 13. Гистерезис электрической проводимости в тонких плёнках при обратном перколяционном переходе: а – Al, б – Ti.

Видно, что при нагревании тонкой плёнки Al (рис. 13а) при «низких» температурах до 110°C проводимость плёнки плавно уменьшается (металлическая проводимость). Свыше 110°C проводимость начинает резко уменьшаться (в 7 раз) вплоть до температуры 190°C, что связано с грануляцией плёнки, приводящей к разрушению перколяционных каналов проводимости (обратный структурный перколяционный переход) и образованию островковой структуры покрытия. При увеличении температуры до 250°C проводимость плёнки приближается к стационарному значению (процесс грануляции завершён, перколяционный порог пройден). При охлаждении плёнки Al наблюдается уменьшение проводимости плёнки (вставка к рис. 13а), что характерно для активационного типа проводимости плёнок ниже порога перколяции. Построение в координатах Аррениуса $\ln\sigma(1/T)$ позволяет определить энергию активации проводимости $E_a = 0,653$ эВ.

Для Ti (рис. 13б) при первом цикле нагрева (пустые точки) наблюдается N-образная динамика, т.е. имеются три области с различным характером изменения проводимости $\sigma(T)$. На начальном этапе нагрева в диапазоне температур от 50 до 210°C проводимость увеличивается с ростом температуры (активационная проводимость). Анализ кривой методом построения в координатах Аррениуса даёт значение энергии активации $E_{a1} = 0.278$ эВ. Таким образом плёнка уже изначально является структурно неоднородной, т.е. имеет состояние в окрестности перколяционного перехода.

В диапазоне температур от 210 до 260°C наблюдается спад проводимости плёнки с увеличением температуры, что свидетельствует о её структурной декомпозиции, а именно разрушении перколяционных каналов и кластеров в моноостровковое состояние (обратный

перколяционный переход). О полной грануляции свидетельствует повторный участок активационного роста проводимости при температурах свыше 260°C . При этом энергия активации проводимости увеличивается и составляет $E_{a2} = 0.615 \text{ эВ}$, что свидетельствует о разрушении сложных цепочных кластеров и увеличении расстояния между наноструктурами (увеличение потенциального барьера). При охлаждении плёнки проводимость экспоненциально уменьшается по кривой, аналогичной участку нагрева после перколяционного перехода, что свидетельствует о полной грануляции пленки.

Изменение проводимости плёнки при повторных циклах нагревания-охлаждения происходит по кривой аналогичной кривой охлаждения, что также свидетельствует о термодинамически равновесной островковой структуре плёнки. Примечательно, что при втором цикле нагревания гранулированной плёнки проводимость при «низких» температурах (менее 50°C) отсутствовала, а при нагреве свыше 50°C она возникала и далее увеличивалась по экспоненте с ростом температуры.

Следует отметить, что проводимость плёнок ниже порога перколяции не равна нулю, как того требует классическая теория, а имеет активационный характер. Механизм подобной проводимости требует подробного рассмотрения. При исследованиях *in-situ* 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.

Приблизённо такое состояние можно описать системой прямоугольных потенциальных ям шириной d , разделённых потенциальными барьерами (промежутки между островками). Ширина барьера a соответствует длине прыжка электрона, а его высота равна работе выхода электрона из металлического островка (переход с уровня Ферми E_F на уровень вакуума).

Однако «прямоугольная» модель не поясняет тот факт, что энергия активации зависит от длины прыжка (ширины потенциального барьера). Реальная форма барьера определяется потенциалом кулоновского электростатического взаимодействия между эмитированным электроном и поверхностью металла (потенциал «зеркального изображения»), который может быть описан уравнением гиперболы:

$$\varphi_1(x) = -k \frac{q}{2(x+x_0)}, \quad (1)$$

где $k = (4\pi\epsilon_0\epsilon)^{-1}$ – коэффициент пропорциональности.

Величина x_0 определяет минимально возможное расстояние, на которое можно приблизить две идеальные металлические поверхности 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:

$$x_0 = -\frac{kq}{2E_F} \quad (2)$$

Поскольку электрон движется в промежутке между островками, то он индуцирует нескомпенсированный заряд и на втором островке. Потенциал взаимодействия в этом случае может быть представлен выражением:

$$\varphi_2(x) = -k \frac{q}{-2(x-a-x_0)} = -k \frac{q}{2(a+x_0-x)} \quad (3)$$

Тогда результирующий потенциал, который действует на электрон между двумя островками, равен сумме потенциалов (1) и (3).

$$\varphi(x) = \varphi_1 + \varphi_2 = -\frac{kq}{2} \left(\frac{1}{a+x_0-x} + \frac{1}{x+x_0} \right) = -\frac{kq}{2} \frac{2x_0+a}{-x^2+ax+(x_0^2+ax_0)} \quad (4)$$

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

$$\varphi_{\max}(a) = \varphi(a/2) = -2kq \frac{2x_0+a}{a^2+4(x_0^2+ax_0)} \quad (5)$$

Соответственно энергия активации:

$$E_a(a) = q \cdot \varphi_{\max} - E_F = -2kq^2 \frac{2x_0+a}{a^2+4(x_0^2+ax_0)} - E_F \quad (6)$$

Из анализа (6) можно сделать следующие выводы. Во-первых, 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 виде увеличения энергии активации проводимости при полной грануляции плёнки.

Исследование изменения оптических свойств тонких металлических плёнок при прямом и обратном перколяционном переходе было изучено на примере конденсации пленок золота. С этой целью была синтезирована тонкая плёнка Au/GGG с градиентом толщины h_{eff} . На рис. 14 приведены результаты исследования спектров пропускания данной плёнки в разных участках градиента, в легенде указано значение толщины в области исследования.

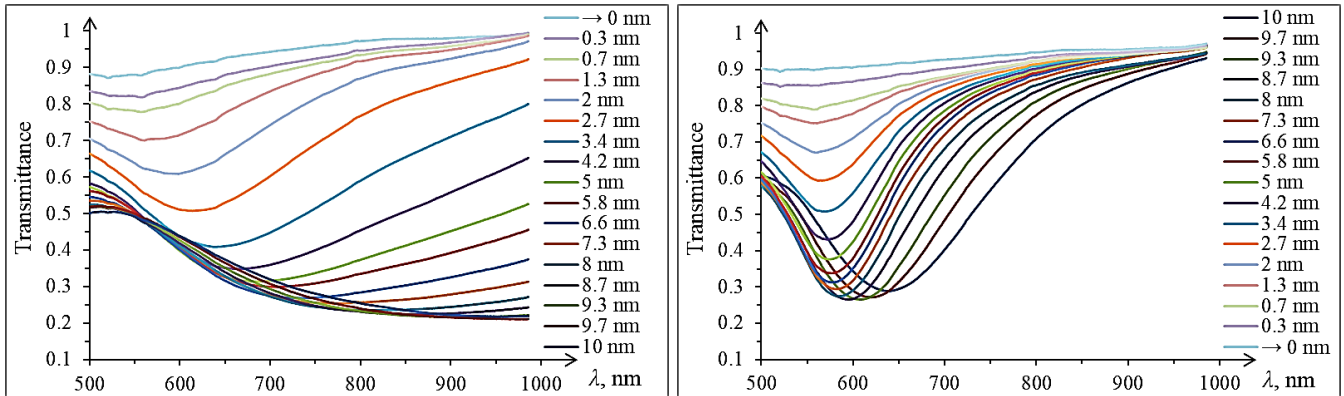


Рис. 14. Спектры пропускания плёнки Au/GGG на участках градиента с различной h_{eff} (указана в легенде): а – прямой перколяционный переход; б – обратный перколяционный переход.

При прямом перколяционном переходе (коагуляция) для малых толщин плёнки в спектрах пропускания наблюдается характерный минимум, обусловленный поглощением на локализованных плазмонах. По мере увеличения толщины покрытия положение плазмонного резонанса смещается в «красную» область спектра, а его добротность существенно падает, что свидетельствует о переходе структуры покрытия от островковой к сплошной (прямой перколяционный переход). Как видно из рисунка 14а, для наиболее толстого участка плёнки спектр пропускания соответствует спектру сплошной плёнки.

На рис. 14б. приведены результаты исследования спектров пропускания плёнки Au_(NP)/GGG с градиентом h_{eff} после ТАГ (обратный перколяционный переход). Из рисунка видно, что после грануляции плёнки (обратный перколяционный переход) в спектрах пропускания наблюдаются глубокие узкие «провалы» (спектральные минимумы), связанные с возбуждением локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) в самоорганизующихся наночастицах Au. Следует отметить, что после грануляции плазмонное резонансное поглощение наблюдается на всех участках градиента h_{eff} ,

в то время как до грануляции в «толстой» части плёнки поглощение носило объёмный характер. Подобное изменение механизма оптического поглощения с объёмного на резонансное, связанное с разрушением целостности плёнки в процессе её грануляции и является прямым следствием обратного перколяционного перехода.

Для анализа прямого «оптического» перколяционного перехода в тонкой плёнке Au/GGG вдоль градиента h_{eff} с точки зрения классической теории перколяции рассмотрим изменение коэффициента экстинкции $Ext = 1 - T$, где T – коэффициент пропускания. Очевидно, что экстинкция (поглощение и рассеяние падающего излучения) вне плазмонного резонанса будет в значительной мере определяться проводимостью металлического кластера, которая в свою очередь будет зависеть от размеров данного кластера.

На рис. 15а представлена зависимость коэффициента экстинкции Ext от эффективной толщины плёнки h_{eff} для значения длины волны $\lambda = 985$ нм. Выбор данной длины волны сделан из необходимости максимального удаления от частот плазмонного резонанса.

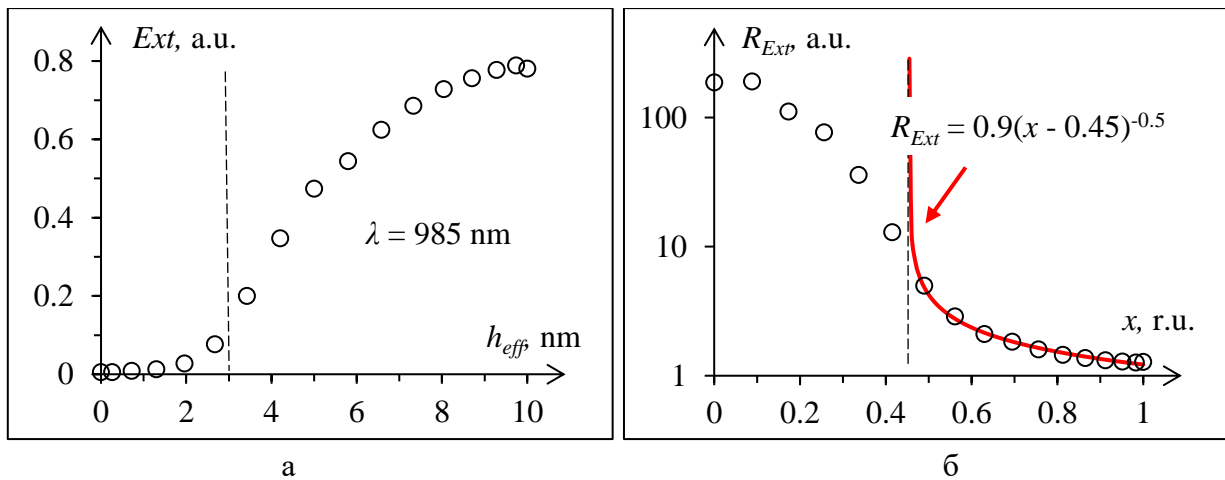


Рис. 15. Изменение коэффициента экстинкции плёнки Au/GGG вдоль градиента h_{eff} на длине волны $\lambda = 985$ нм (а), зависимость величины $R_{Ext} = 1/Ext$ от степени заполнения подложки x (б).

Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация на основании классической теории перколяции [2], вид уравнения приведен на графике.

Как видно из рис. 15а для малых эффективных толщин плёнки характерна слабая, почти нулевая, экстинкция света, так как плёнка является островковой и состоит преимущественно из мелких островков с узкой резонансной линией поглощения, при этом рассеяние на частицах, имеющих размер на порядок меньше длины волны, мало эффективно. Для толщин более 3 нм эффективность экстинкции резко возрастает и при достижении эффективной толщины плёнки $h_{eff} = 10$ нм переходит в объёмное поглощение и рассеяние на сплошной плёнке Au.

Зависимость на рис. 15а имеет вид характерный для прямого перколяционного перехода, поэтому целесообразно провести анализ данного «оптического» перехода по аналогии с электропроводящими свойствами на основании уравнения классической теории перколяции [2]. В качестве аналога электрического сопротивления в данном случае будет выступать величина R_{Ext} обратно пропорциональная коэффициенту экстинкции («сопротивление» экстинкции, $R_{Ext} = 1/Ext$). Зависимость R_{Ext} от степени заполнения x представлена на рис. 15б.

Как видно из представленного на рисунке зависимость $R_{Ext}(x)$ достаточно хорошо описывается теоретическим уравнением [2] со значением порога перколяции $x_c = 0.45$, что соответствует $h_{eff} \approx 3$ нм (на графике аппроксимация показана сплошной линией).

Таким образом, видно, что прямой и обратный перколяционный переход в тонких плёнках можно наблюдать двумя способами. Первый способ основан на анализе спектральных

характеристик коэффициента пропускания (экстинкции) и регистрации возбуждения локализованных резонансных плазмонов. Второй заключается в анализе изменения коэффициента экстинкции на длинах волн, исключая возбуждение резонансных плазмонов. Во втором случае прямой «оптический» перколяционный переход аналогичен «электрическому» переходу и может быть описан в рамках классической теории.

Для исследования изменения свойств поверхностных плазмон-поляритонных состояний при перколяционном переходе использован метод возбуждения и регистрации поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с использованием классической схемы Кретчмана. Исследования поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) проводились на градиентной плёнке Au/SiO₂, полученной методом «тонкой заслонки». Исследования проводились в различных точках вдоль градиента h_{eff} (рис. 16).

Видно, что для «толстых» участков плёнки наблюдается пик ППР. При этом «размытие» резонансного пика на самых тонких участках плёнки Au свидетельствует об островковой структуре пленки ниже порога перколяции. Т.е. при значениях h_{eff} менее 2 нм, структура плёнки является nanoостровковой, что подтверждается видом резонансных кривых ППР и отражается в свойствах резонанса.

Таким образом видно, что для градиентной плёнки Au/SiO₂, перколяционный переход наблюдается в районе эффективной толщины $h_{eff} = 2$ нм, что наглядно отображается на виде угловых спектров поверхностного плазмонного резонанса.

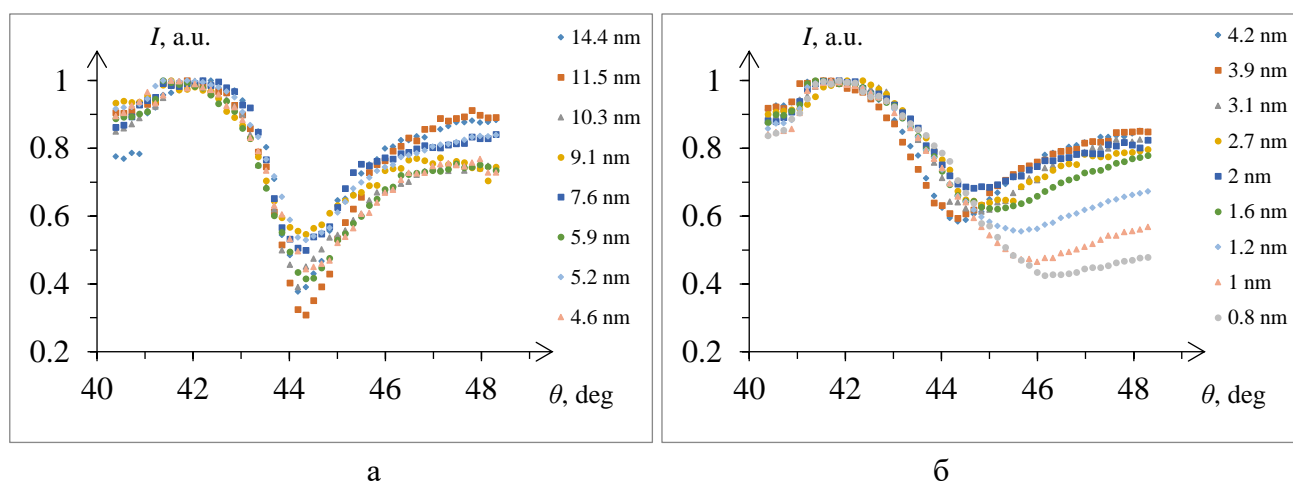


Рис. 16. Резонансные кривые ППР в плёнке Au/SiO₂ на различных участках вдоль градиента h_{eff} .

Пятая глава диссертации посвящена исследованию влияния размерных эффектов на каталитические свойства сверхтонких металлических плёнок в окрестности порога перколяции. Исследовались особенности физических методов катализа, а именно релаксационного гетерогенного катализа реакции рекомбинации атомарного водорода на плёнках Pt и Pd и ростового катализа синтеза углеродных нанотрубок на плёнках Ni.

В частности, приведены результаты исследования влияния размера наночастиц Ni-катализатора на размерные параметры углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом каталитического пиролиза углеводорода (этанола).

Ni-катализатор представлял собой самоорганизующиеся наночастицы никеля на поверхности подложки из полированного монокристаллического кремния. Наночастицы Ni были получены методом термоактивированной грануляции (отжиг при 450°C в течение 3 часов в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па) сверхтонкой плёнки Ni толщиной порядка 2 нм. Плёнка была получена методом термического напыления (напыление и отжиг производились в едином технологическом цикле без доступа атмосферного воздуха).

На рис. 17 показан РЭМ-снимок морфологии самоорганизующихся наночастиц Ni на Si подложке. Как видно из рисунка наночастицы Ni имеют форму близкую к округлой. Размеры наночастиц варьируются в диапазоне от 7 до 70 нм (редко 80 нм), средний размер частиц 35–40 нм, среднее квадратичное отклонение составляет 9 нм, распределение достаточно хорошо аппроксимируется Гауссианом.

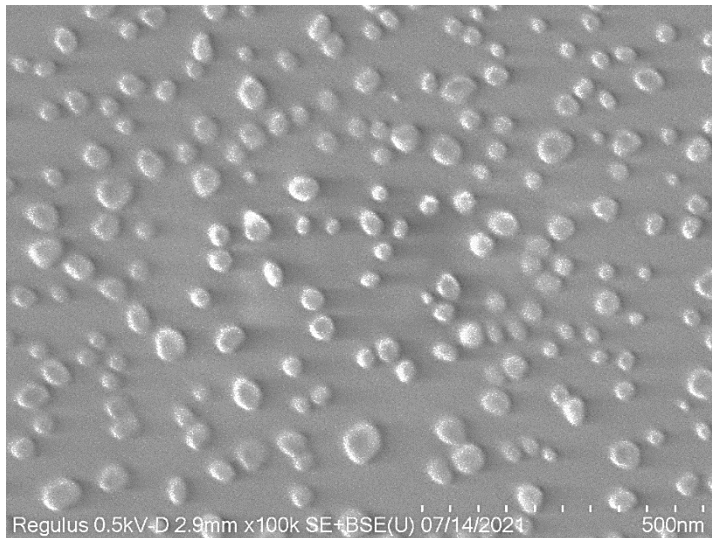
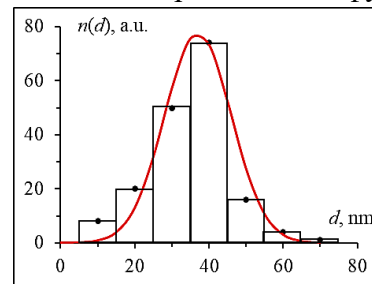


Рис. 17. РЭМ-снимок поверхности самоорганизующихся наночастиц Ni на Si подложке. На вставке показано распределение наночастиц по размерам (столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса).



Морфология УНТ, синтезированных с применением Ni-катализатора показана на РЭМ-снимке высокого разрешения (рис. 18а). Видно, что нанотрубки представляют собой протяжённые структуры различного диаметра от 10 до 20 нм. Концы нанотрубок закрыты сферическими наночастицами Ni-катализатора (примеры на снимке обозначены пунктиром).

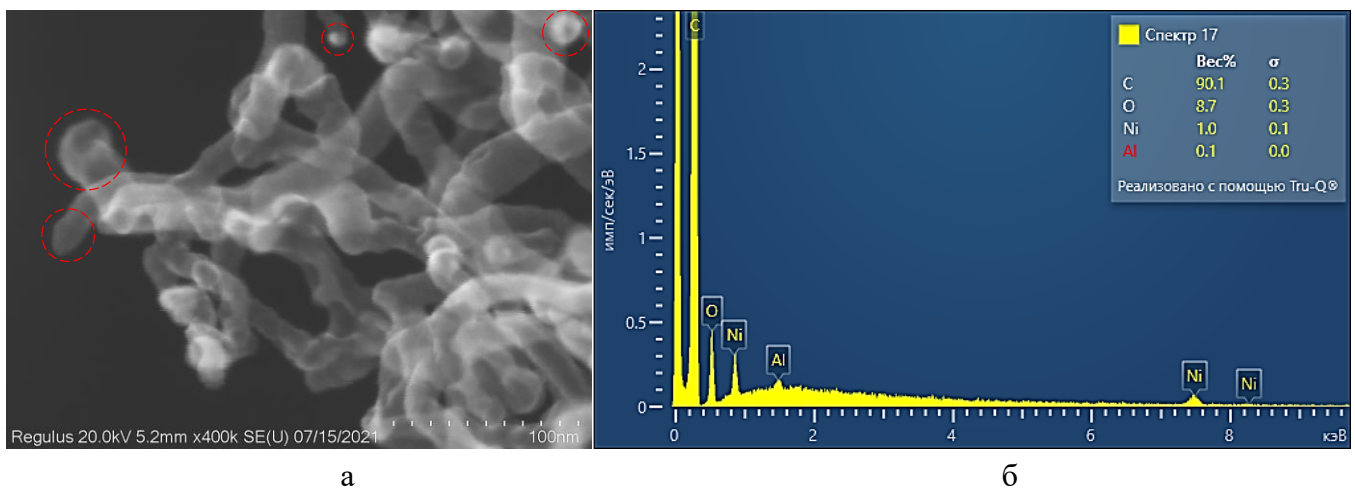


Рис. 18. РЭМ-исследование параметров УНТ: а – общий снимок морфологии нанотрубок с высоким пространственным разрешением, б – энергодисперсионный рентгеновский микроанализ химического состава образца.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава образца УНТ на Ni-катализаторе (рис. 18б) показал наличие выраженных пиков углерода (непосредственно УНТ), никеля (нанокатализатор) и кислорода (входит в окись Ni, адсорбированные пары воды, углекислого газа и других веществ, содержащихся в атмосферном воздухе), а также следовые включения Al (очевидно из алундовой керамики реактора).

РЭМ исследование корреляции размерных параметров УНТ (диаметр трубки) и Ni-нанокатализатора (диаметр наночастицы) показано на рис. 19. Для этого исследование проводилось на одном участке образца при одновременном детектировании вторичных электронов (рис. 19а) и

отражённых (обратно рассеянных) электронов (рис. 19б). Детектирование во вторичных электронах позволяет получить хорошее пространственное разрешение рельефа поверхности УНТ. Это даёт возможность оценить форму и геометрию нанотрубок. Детектирование в отражённых электронах даёт хороший контраст различных химических элементов (по атомному номеру). Это позволяет визуально отличить тяжёлый элемент Ni в составе катализатора от лёгкого углерода в нанотрубках. Таким образом, сравнивая РЭМ-снимки полученные в отражённых и вторичных электронах, можно проследить корреляцию между размером нанокатализатора и диаметром нанотрубки.

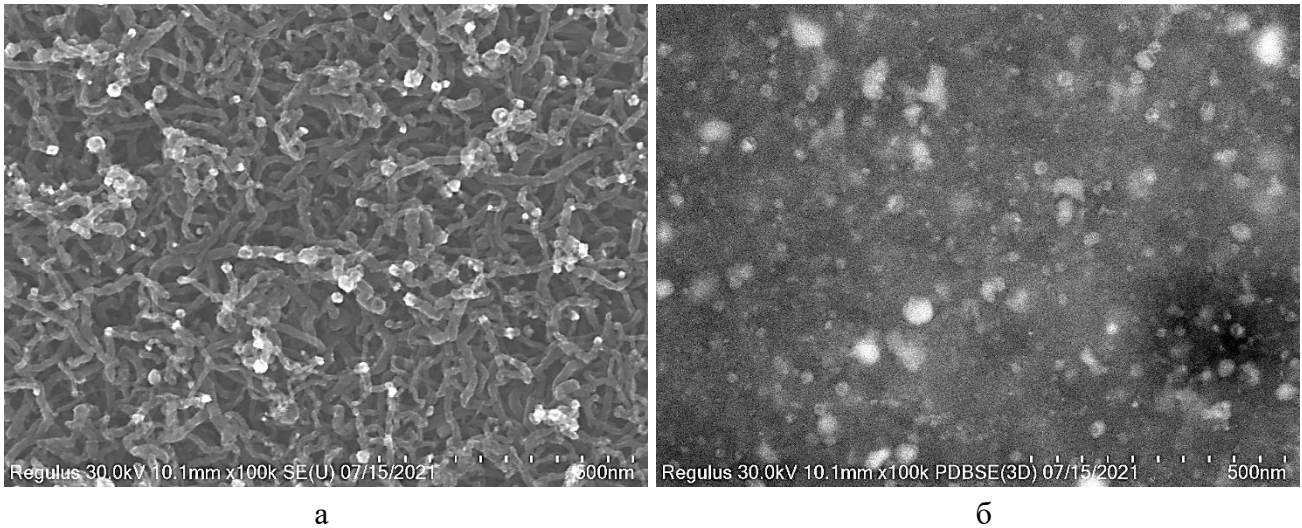


Рис. 19. РЭМ-снимок морфологии УНТ совместно с Ni-катализатором:
а – детектирование вторичных электронов, б – детектирование отражённых электронов

На рис. 20 представлена корреляционная зависимость диаметра нанотрубки d_{CNT} от диаметра Ni-нанокатализатора d_{Ni} , на котором эта трубка выросла.

Видно, что всю совокупность точек на рис. 20 можно разбить на три области с близким к линейному характером зависимости $d_{CNT} = f(d_{Ni})$. Так при малых размерах катализатора ($d_{Ni} \leq 10$ нм) диаметр нанотрубки примерно равен диаметру катализатора (разница не превышает 10 %). При размерах катализатора d_{Ni} (диаметре наночастицы) от 10 до 27 нм зависимость $d_{CNT} = f(d_{Ni})$ также близка к линейной, но при этом диаметр трубки существенно меньше диаметра катализатора (точки лежат ниже прямой $d_{CNT} = d_{Ni}$). При этом разница между d_{CNT} и d_{Ni} тем больше, чем больше диаметр катализатора d_{Ni} (около 10 % при $d_{Ni} = 10$ нм и до 40 % при $d_{Ni} = 27$ нм). При значениях диаметра нанокатализатора d_{Ni} от 27 до 40 нм диаметр УНТ практически не меняется, не превышая значение 21 нм.

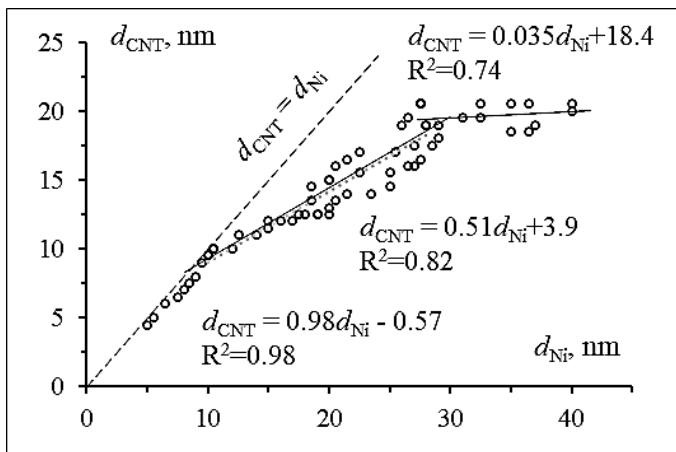


Рис. 20. Корреляционная зависимость диаметра УНТ от диаметра наночастиц Ni-катализатора.

Существование размерных областей с разным характером зависимости d_{CNT} от d_{Ni} , очевидно, обусловлено термодинамическими параметрами синтеза, которые приводят к реализации разных механизмов роста. Точка перехода в районе 10 нм может быть обусловлена изменением типа нанотрубок с одностенных (ОУНТ) при размере катализатора d_{Ni} единицы нанометра, на многостенные (МУНТ) при размере d_{Ni} десятки нанометров. Таким образом, диаметр наночастиц Ni-катализатора $d_{Ni} = 10$ нм определяет критический параметр кривизны поверхности, до которого возможно формирование стабильного замкнутого купола фуллереноподобного конца ОУНТ. Вторая точка перехода в окрестности 27–28 нм определяет максимальный диаметр МУНТ, который возможен при заданных термодинамических условиях синтеза. То есть растущей нанотрубке энергетически более выгодно увеличивать свою длину, чем диаметр. Поэтому дальнейшее увеличение размера катализатора не приводит к формированию более «толстых» МУНТ.

Следует отметить, что при анализе размера наночастиц Ni-катализатора (рис. 17) и при РЭМ-исследовании во вторичных электронах (рис. 19б) наблюдаются также крупные наночастицы с диаметром более 40 нм (до 70–80 нм). Однако сравнение и детальный анализ РЭМ-снимков на рис. 19а и рис. 19б показали, что на крупных ($d_{Ni} > 40$ нм) наночастицах не происходит синтеза нанотрубок.

ВЫВОДЫ

1. Синтез тонких металлических покрытий с градиентом эффективной толщины позволил провести систематические исследования влияния прямого и обратного перколяционного переходов на электрофизические, оптические, плазмонные и каталитические свойства тонких плёнок широкого ряда металлов: Au, Al, Ti, Pt, Pd, Ni.

2. Продемонстрирован прямой (коагуляция) и обратный (грануляция) перколяционный переход в тонких металлических плёнках. Показано, что динамика обратной перколяции зависит от температуры и времени грануляции. При обратной перколяции наблюдается изменение асимметрии и максимума распределения кластеров по размерам, которое в точке фазового перехода происходит резко (излом на временных и температурных зависимостях).

3. Исследование проводимости плёнок Ti и Pt при прямом перколяционном переходе показало, что проводимость выше порога перколяции хорошо описывается в рамках классической теории перколяции. Проводимость плёнок ниже порога перколяции имеет отклонение от классической теории и описывается в рамках активационной проводимости с учётом квантовых эффектов.

4. При обратном перколяционном переходе наблюдается температурный гистерезис проводимости, вызванный необратимыми изменениями в структуре плёнке за счёт грануляции. В зависимости от исходной структуры плёнки температурная зависимость проводимости либо меняется с «металлической» на активационную, либо имеет N -образный вид.

5. На примере плёнок Au показано изменение типа оптического поглощения при прямой перколяции с резонансного плазмонного (ниже порога) на объёмное (выше порога). При этом перколяционный переход наблюдается в виде «размытия» резонансных линий локализованного плазмонного резонанса. Исследование прямой перколяции по изменению коэффициента экстинкции вне плазмонного резонанса показало хорошее согласование с классической теорией протекания.

6. Показано, что оптическое поглощение в тонких плёнках при обратной перколяции изменяется с объёмного (выше порога перколяции) на резонансное (ниже порога перколяции), при этом спектральное положение плазмонного резонанса существенно зависит от эффективной толщины плёнки, которая определяет размеры плазмонных наночастиц.

7. Анализ плазмонных свойств наноплёнок Au в окрестности перколяционного перехода показал, что при изменении структуры плёнок от островковой к сплошной тип плазмонного резонанса меняется с локализованного на поверхностный.

8. Исследования особенностей ростового катализа выявили корреляцию между размерами каталитических наночастиц Ni и диаметром синтезированных углеродных нанотрубок. В зависимости от размера наночастиц катализатора наблюдаются три размерных диапазона синтеза: когда диаметр нанотрубок примерно равен диаметру катализатора, существенно меньше диаметра катализатора и, когда диаметр нанотрубки не зависит от диаметра катализатора. Существование размерных диапазонов обусловлено разными механизмами роста углеродных нанотрубок.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. 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.

A2. 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.

A3. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Prokopov A.R., Milyukova E.T., Karavaynikov A.V., **Tomilina O.A.** 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).

A4. **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).

A5. 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.

A6. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Milyukova E.T., **Tomilina O.A.**, Yanovsky A.S. Conductivity Features of Nanoislet Metal Films // *Physics of the Solid State*. – 2018. – V. 60, N. 7. – P. 1255–1262.

A7. **Tomilina O.A.**, Berzhansky V.N., Tomilin S.V., Milyukova E.T. Thermal-activated granulation of ultrathin Au films. Structural and phase transformations // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – N. 1410. – P. 012008 (7pp.).

A8. **Tomilina O.A.**, Berzhansky V.N., Tomilin S.V. The Influence of the Percolation Transition on the Electric Conductive and Optical Properties of Ultrathin Metallic Films // *Physics of the Solid State*. – 2020. – V. 62, N. 4. – P. 700–707.

A9. Tomilin S.V., Karavaynikov A.V., Lyashko S.D., Milyukova E.T., **Tomilina O.A.**, Yanovsky A.S., Belotelov V.I., Berzhansky V. N. Giant enhancement of the Faraday effect in a magnetoplasmonic nanocomposite // *Optical Materials Express*. – 2022. – V. 12, N. 4. – P. 1522–1530.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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).

2. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. Учебное пособие. 2-е изд. М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.

3. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. 2-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232с.