

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

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

Симферополь

2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1 СВЕРХТОНКИЕ И НАНООСТРОВКОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЁНКИ. СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ.	14
1.1 Методы получения металлических сверхтонких и островковых плёнок.	14
1.2 Механизмы роста и этапы формирования тонкоплёночных покрытий. Эволюция структуры плёнки при перколяционном переходе.	17
1.3 Перколяционный переход в тонких плёнках. Прямой и обратный переходы.	27
1.4 Электрофизические свойства сверхтонких металлических плёнок при перколяционном переходе.	31
1.5 Оптические свойства сверхтонких металлических плёнок при перколяционном переходе.	35
1.6 Каталитические свойства наноструктуровых металлических плёнок.	40
Краткие выводы.	43
Глава 2 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКИХ И НАНООСТРОВКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА	45
2.1 Методы синтеза и контроля толщины сверхтонких металлических плёнок.	45
2.2 Формирование островковой структуры металлических плёнок.	49
2.3 Исследования поверхностной морфологии сверхтонких и наноструктуровых металлических плёнок.	53
2.4 Способы обработки графической информации и статистический анализ полученных данных.	54
2.5 Исследование электропроводности сверхтонких плёнок в окрестности порога перколяции.	58
2.6 Исследование оптических свойств сверхтонких плёнок в окрестности порога перколяции.	59

2.7 Исследование каталитических свойств сверхтонких плёнок в окрестности порога перколяции.	62
2.8 Каталитический синтез углеродных нанотрубок.	64
Краткие выводы.	65
Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПРИ ПРЯМОМ И ОБРАТНОМ ПЕРКОЛЯЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ	66
3.1 Изменение структуры сверхтонких плёнок при прямом перколяционном переходе. Концентрационный переход.	66
3.2 Изменение структуры тонких плёнок при обратном перколяционном переходе. Временная динамика термоактивированной грануляции.	70
3.3 Изменение структуры тонких плёнок при обратном перколяционном переходе. Температурная динамика термоактивированной грануляции.	78
Краткие выводы.	82
Глава 4 ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПРИ ПРЯМОМ И ОБРАТНОМ ПЕРКОЛЯЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ	84
4.1 Исследование изменения электропроводности плёнок при конденсации. Прямой перколяционный переход.	84
4.2. Исследование изменения электропроводности плёнок при грануляции. Обратный перколяционный переход.	86
4.3 Модель активационной проводимости плёнок ниже порога перколяции.	89
4.4 Исследование оптических свойств тонких плёнок при конденсации. Прямой перколяционный переход.	94
4.5 Исследование оптических свойств тонких плёнок при грануляции. Обратный перколяционный переход.	98
4.6 Исследование изменения свойств поверхностных плазмон-поляритонных состояний вблизи порога перколяции.	100
Краткие выводы.	103
Глава 5 ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХТОНКИХ ПЛЁНОК НИЖЕ ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ	105
5.1 Рекомбинационный нанокатализ на Pt и Pd катализаторах.	105

5.2 Синтез углеродных нанотрубок на Ni катализаторах.	112
Краткие выводы.	116
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	122
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	132
БЛАГОДАРНОСТИ	136

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АВЛ –азотная вакуумная ловушка
- АСМ – Атомно-силовая микроскопия
- АЦП – Аналого-цифровой преобразователь
- ВК1 и ВК2 – Высоковакуумный клапан
- ВУП-15 – Вакуумный универсальный пост, модель 2015 года
- ГВЧ – генератор высокой частоты
- ДВИ – Датчик высоковакуумный ионизационный
- КВЛ – Конденсационная вакуумная ловушка
- КФК-3 – Спектрофотометр (марка и модель)
- ЛПР – Локализованный плазмонный резонанс
- ЛЭФ-3М-1 – Эллипсометр (марка и модель)
- МД1–МД4 – Датчики вакуумные
- МИИ-4 – Микроинтерферометр (марка и модель)
- МН – Магниторазрядный насос
- МР-32-1 – Высоковакуумный датчик (марка и модель)
- НК1 и НК2 – Напускные клапаны
- НМД-0,25 – Насос магниторазрядный (марка и модель)
- Н-5С-М1 – Насос диффузионный (марка и модель)
- ОПП – Обратный перколяционный переход
- ПДН – Паромасляный диффузионный насос
- ПЗС-матрица – Чувствительный элемент видеокамеры с последовательной зарядовой связью
- ПМИ-2 – Вакуумный датчик ионизационный (марка и модель)
- ПМТ-2 (ПМТ-4, ПМТ-6-3) – Вакуумный датчик терморезистивный (марка и модель)
- ПП – Плазмон-поляритон
- ППР – Поверхностный плазмонный резонанс
- ПРВН – Пластинчато-роторный вакуумный насос
- РЭМ – Растровая электронная микроскопия
- ТАГ – Термоактивированная грануляция
- УНТ – Углеродные нанотрубки
- ФБ – Форвакуумный баллон
- ЭДС – Электродвижущая сила

2НВР-5ДМ – Насос вакуумный механический (марка и модель)

2D и 3D – двух- и трёхмерный (англ. 2 and 3 Dimensions)

CVD – Химическое осаждение из паровой фазы (англ. Chemical Vapor Deposition)

DT – разрядная трубка (англ. Discharge Tube)

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

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

## ВВЕДЕНИЕ

В диссертационной работе представлены результаты аналитического и экспериментального исследования влияния прямого и обратного перколяционного перехода в металлических сверхтонких плёнках на их структурно-фазовые, электропроводящие, оптические и плазмонные свойства. Использование при вакуумном напылении оригинальной методики синтеза плёнок с градиентом эффективной толщины позволило визуализировать и исследовать все стадии перколяционного перехода. Рассмотрена и дополнена модель активационной прыжковой электронной проводимости в nanoостровковых металлических плёнках ниже порога перколяции. Исследовано влияние размерных факторов на каталитические свойства металлических nanoостровковых плёнок на примере релаксационного катализа рекомбинации атомарных газов и каталитического синтеза углеродных наноматериалов.

### **Актуальность работы.**

Сверхтонкие и nanoостровковые 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 nanoостровковой к сплошной (прямой перколяционный переход) и от сплошной к nanoостровковой (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.

### **Связь работы с научными программами.**

Диссертационная работа полностью соответствует основным направлениям научно-исследовательской деятельности кафедры экспериментальной физики Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Работа выполнена в рамках следующих исследовательских проектов:

1. Грант Государственного Совета Республики Крым молодым учёным Республики Крым (пост. № п66-2/20 от 04.02.2020) «Плазмонные сенсоры с перестраиваемым резонансом» (руководитель проекта);
2. Внутренний грант КФУ им. В.И. Вернадского №ВГ22/2018, «Синтез и исследование перспективных наноматериалов и нанокompозитов на их основе» (исполнитель проекта);
3. Грант РФФИ № 19-72-20154 «Поверхностные и объёмные плазмон-поляритоны в металл-диэлектрических наноразмерных элементах и структурах» (исполнитель проекта);
4. Мегагранта МОН РФ № 075-15-2019-1934 «Нанофотоника феррит-гранатовых плёнок и структур для нового поколения квантовых устройств» (исполнитель проекта).

**Цель** диссертационной 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 nanoостровковых 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.

**Объект исследования** – сверхтонкие металлические плёнки в окрестности порога перколяции.

**Предмет исследования** – структурные, электрофизические, оптические, плазмонные и каталитические свойства сверхтонких металлических плёнок в окрестности порога перколяции.

**Методы исследования** – комплекс аналитических и экспериментальных методов, включающий: оригинальные методы и методики синтеза образцов сверхтонких металлических покрытий в окрестности порога перколяции; исследование их структурных свойств методами электронной и зондовой микроскопии, оптических свойств методами спектрофотометрии, угловой рефлектометрии и др., каталитических свойств, а также разработку соответствующих теоретических моделей.

#### **Научная новизна полученных результатов.**

1. В работе активно использован метод «тонкой заслонки» для получения сверхтонких и наноостровковых 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.

Результаты диссертационной работы, можно рекомендовать для использования в научно-исследовательских лабораториях и на научно-производственных предприятиях, которые занимаются созданием, исследованием и применением свойств сверхтонких и наноостровковых металлических плёнок, в частности, в подразделениях Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского и Севастопольского государственного университета, на предприятиях АО «Завод «Фиолент» и АО «Пневматика», а также других учреждениях и заведениях Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Российской академии наук и т.д. Описанные в работе методологические подходы и экспериментальные методы уже активно используются при изучении спецкурсов: физика конденсированного состояния, нанотехнологии, современные функциональные материалы, магниооптика и фотоника и др.

**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 nanoостровков» 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** подтверждается широким использованием современного научно-исследовательского и технологического

оборудования, применением как общепринятых, так и оригинальных авторских методик для исследований, воспроизводимостью полученных результатов при повторных сериях экспериментов, хорошим согласованием с результатами, представленными в мировой литературе, широкой апробацией результатов на международных конференциях.

#### **Апробация результатов диссертации.**

Основные результаты исследований, полученные и описанные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях:

1. XXII, XXIII, XXIV, XXV Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» ВИП-2015, ВИП-2017, ВИП-2019, ВИП-2021 (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 научной конференции «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**

Автор работы лично и в составе научного коллектива принимал участие в разработке методов, методик и оборудования для синтеза и исследования сверхтонких металлических покрытий в окрестности порога перколяции, проведении измерений электропроводности металлических покрытий при прямом и обратном перколяционном переходе, исследовании оптических и плазмонных свойств сверхтонких металлических покрытий при прямом и обратном перколяционном переходе, проведении исследований 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 диссертационной работы опубликовано 26 научных трудов, из которых:

- 9 статей в рецензируемых научных журналах;
- 7 статей в трудах научных конференций,
- 1 ноу-хау;
- 9 тезисов докладов на конференциях.

Полный список публикаций приведен в конце работы.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа состоит из вступления, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы из 125 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 текста, содержит 60 рисунков и 2 таблицы.

## Глава 1

СВЕРХТОНКИЕ И НАНООСТРОВКОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЁНКИ. СИНТЕЗ,  
ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

## 1.1 Методы получения металлических сверхтонких и островковых плёнок

Для синтеза сверхтонких металлических плёнок применяют различные методы. Среди них, как правило, выделяют три основных группы: механические (прокатка, центрифугирование), конденсационные (напыление) и химические (электролиз, пиролиз, золь-гель технологии и т.д.). В зависимости от требуемых свойств конкретного образца зависит выбор того или иного метода получения плёнок.

Наибольшее распространение получили методы синтеза металлических покрытий посредством конденсации в вакууме из паровой фазы (PVD) или, как их часто называют, вакуумное напыление. Все вакуумные напылительные методы в основном отличаются по способу генерации паровой фазы осаждаемого вещества. К преимуществам вакуумных методов напыления безусловно относится возможность получать равномерные и структурно однородные покрытия с максимальной чистотой и большой степенью адгезии к поверхности, на которую это покрытие напыляется [1 – 3].

Для реализации процесса конденсации тонкоплёночных покрытий в вакууме необходимо создать поток частиц, направленный в сторону подложки, на которой эти частицы конденсируются и образуют тонкоплёночные слои [4]. Таким образом, весь технологический процесс напыления плёнок в вакууме можно разделить на следующие основные этапы: генерация газовой (паровой) фазы материала (атомы, молекулы или кластеры), транспорт распылённого вещества к подложке в вакууме или газовой среде (инертной или реакционной), конденсация тонкоплёночного покрытия на поверхности подложки. Состав и структура покрытия зависит как от типа осаждаемого материала, так и от метода и режима нанесения [2].

В структуру промышленных и экспериментальных вакуумных установок для синтеза тонких плёнок входят: источник потока частиц осаждаемого материала (тигель, мишень), система откачки и система напуска газов для обеспечения необходимых технологических условий, транспортно-позиционирующие и вспомогательные устройства (используются опционально), устройства подготовки подложек (плазменная очистка, подогрев, также используются опционально).

Определяющим фактором при выборе конструкции и эксплуатационных особенностей установок, является реализуемый метод распыления материала для осаждения покрытия. Так при резистивном (термическом) методе испарения материала происходит его нагрев до температуры распыления в специальных испарителях, после чего начинается процесс генерации паровой фазы вещества и конденсации паров материала в виде тонкоплёночных покрытий на заранее обработанных подложках. Подложки располагают на определённом расстоянии от испарителя в зависимости от требуемой скорости конденсации и толщины получаемого покрытия (рис. 1.1).

Материалы, из которых изготавливаются испарители (спирали, лодочки, тигли), должны удовлетворять определённым технологическим требованиям, одно из которых – это очень малое давление насыщенных паров материала, из которого изготовлен испаритель, при рабочих температурах синтеза. Также материал испарителя должен смачиваться веществом, которое распыляется. Это необходимо для обеспечения качественного теплового контакта. Материалы испарителя и испаряемого вещества не должны вступать в химическую реакцию, а также образовывать легкоиспаряемые эвтектические сплавы для исключения возможности загрязнения плёнок и разрушения испарителя. В качестве материала для испарителей, в промышленных установках чаще всего используются тугоплавкие материалы (вольфрам, молибден, тантал, графит).

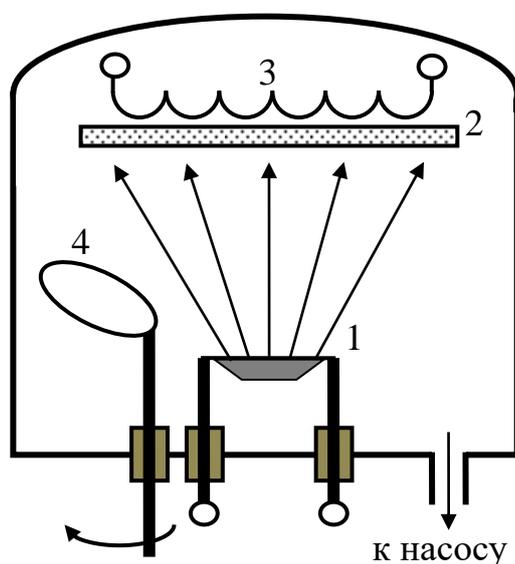


Рис. 1.1. Схема камеры установки для вакуумного термического напыления:

1 – испаритель (тигель), 2 – подложка, 3 – нагреватель, 4 – заслонка.

При необходимости получения тонкоплёночных покрытий из многокомпонентного вещества используют, как правило, несколько испарителей

(например метод молекулярно-пучковой эпитаксии). Метод термовакuumного испарения чаще всего применяют для напыления чистых однокомпонентных материалов, это обусловлено необходимостью обеспечения воспроизводимости химического состава получаемых многокомпонентных плёнок.

Поверхность термических испарителей предварительно подготавливают (очищают и промывают в специальных растворах), подвергают термообработке в вакууме. В зависимости от типа теплового контакта испарителя с испаряемым материалом, их делят на испарители непосредственного (а-г) и побочного (д, е) нагрева. По форме испарители делятся на проволочные (а, б), ленточные (в, г) и тигельные (д, е) (рис.1.2).

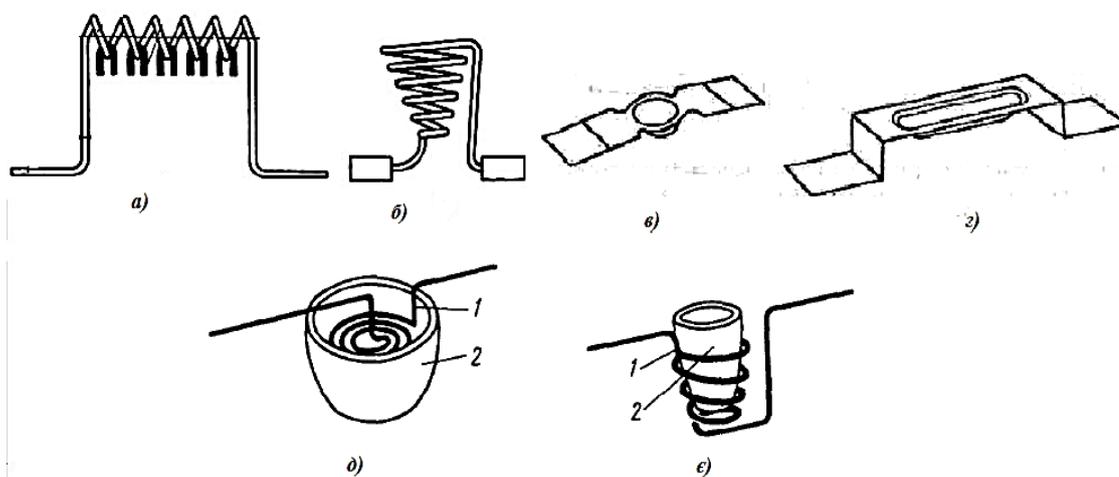


Рис. 1.2. Виды термических испарителей: а) горизонтальная спираль б) конусообразная спираль, в) фольга с углублением в виде полусферы, г) лодочка, д) тигель с внутренним нагревом е) тигель с внешним нагревом.

В основе ионно-плазменных и ионно-реактивных методов распыления лежит бомбардировка ионами аргона поверхности мишени, изготовленной из материала, который необходимо напылить. Частицы и кластеры, выбитые плазмой с поверхности мишени, образуют паровую фазу напыляемого материала. Полученный пар конденсируется (осаждается) в виде тонкой плёнки на подложке, расположенной на заданном расстоянии от мишени.

В основе метода электронно-лучевого испарения вещества (ЭЛИ) лежит принцип перехода кинетической энергии пучка ускоренных электронов в тепловую энергию. Процесс происходит при бомбардировке лучом электронной пушки поверхности распыляемого материала, в результате чего и происходит нагрев поверхности до температуры испарения.

В состав системы ЭЛИ входят: непосредственно электронная пушка, магнитная отклоняющая система и тигель с распыляемым веществом, как правило водоохлаждаемый. Преимуществом метода ЭЛИ является отсутствие загрязнений тонкой плёнки, возможность испарения тугоплавких материалов, возможность напыления в глубоком и сверхглубоком вакууме [2 – 4].

Ионно-реактивное распыление происходит при ионной бомбардировке мишени в смеси химически активного и инертного газов. В основе такого напыления лежит химическое взаимодействие распылённых частичек с активным газом, в результате чего новое вещество (продукт реакции) и формирует плёнку. Так введение в камеру активных газов, позволяет получать плёнки различных соединений, которые невозможно получить с помощью, например, термовакuumного напыления [5].

Основной технологической трудностью при ионно-реактивном напылении является точное дозирование подаваемого в вакуумную камеру активного газа.

Таким образом можно резюмировать, что природа материала, требование к толщине и чистоте синтезируемой плёнки, вид и состояние подложек, продуктивность процесса главным образом определяют выбор метода нанесения плёнки.

## 1.2 Механизмы роста и этапы формирования тонкоплёночных покрытий. Эволюция структуры плёнки при перколяционном переходе

В мировой практике утвердилась устойчивая классификация методов формирования нанообъектов и наноструктур. Первая группа методов называется «снизу-вверх» и в случае сверхтонких структурно неоднородных плёнок предполагает формирование наноостровков из отдельных структурных частиц (кластеры, молекулы, атомы). А именно подразумевает непосредственное осаждение плёнки методом конденсации/коагуляции на подложке или предварительно в инертной среде с последующим осаждением коагулянтов на подложку.

В рамках теории конденсации и формирования тонких плёнок методом осаждения из паровой фазы первым этапом является столкновение атомов (молекул) пара с поверхностью подложки. После того как атом столкнётся с поверхностью подложки он способен либо отразиться от этой поверхности, либо адсорбироваться на ней, при этом через времена  $\tau$  после адсорбции опять десорбировать с поверхности с определённой вероятностью. Частицы пара, как правило, сталкиваются с поверхностью подложки с энергиями, намного большими чем тепловая энергия стомов подложки  $k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура подложки. Поэтому для

количественной оценки вероятности установления термодинамического равновесия с подложкой при адсорбции вводится коэффициент аккомодации [2]:

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

где  $E_v$  – энергия частицы, до столкновения с подложкой;  $E_r$  – энергия десорбированного атома до установления теплового равновесия;  $E$  – энергия десорбированного атома после установления теплового равновесия;  $T_v$ ,  $T_r$ ,  $T$  – соответствующие температуры.

Из формулы (1.1) следует, что частица отразится от подложки в случае, если коэффициент аккомодации  $\alpha_T$  будет меньше единицы.

Согласно адсорбционной модели Ленгмюра изменение поверхностной концентрации адсорбированных частиц (кинетика адсорбции) определяется дифференциальным уравнением [6]:

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

где  $N$  – поверхностная концентрация адсорбата,  $N^*$  – поверхностная концентрация сорбционных центров,  $P$  – давление пара,  $t$  – время.

Коэффициенты адсорбции  $\alpha$  и десорбции  $\beta$ :

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

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

где  $m$  – масса адсорбированной частицы,  $s$  – её эффективная площадь ( $s = 1/N^*$ ),  $\chi$  – вероятность адсорбции частицы на адсорбционном центре,  $\beta$  – вероятность десорбции частицы за единицу времени (величина  $\tau = 1/\beta$  представляет собой среднее время пребывания частицы в адсорбированном состоянии),  $q$  – энергия связи частицы с адсорбционным центром (энергия десорбции),  $\beta_0$  – предэкспоненциальный множитель, суть которого – вероятность десорбции при  $q = 0$ .

Первое слагаемое в правой части уравнения (1.2) определяет количество частиц, адсорбированных на поверхность в единицу времени, а второе слагаемое – определяет количество частиц, десорбированных с поверхности. Соотношение двух этих членов определяет процесс испарения плёнки, или её конденсации.

Поскольку при напылении с достаточно высокой скоростью процессом десорбции напылённого вещества можно пренебречь и учитывая тот факт, что при конденсации металлических плёнок каждый адсорбированный атом может одновременно выступать в роли нового адсорбционного центра, то выражение (1.2) упрощается к виду [5]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha PN^* \quad (1.5)$$

Следовательно, при постоянной температуре скорость конденсации  $\frac{dN}{dt}$  может быть описана как линейная функция давления пара осаждаемого материала  $P$ .

В классическом представлении существуют три основных механизма формирования покрытий (рис 1.3) [7 – 9].

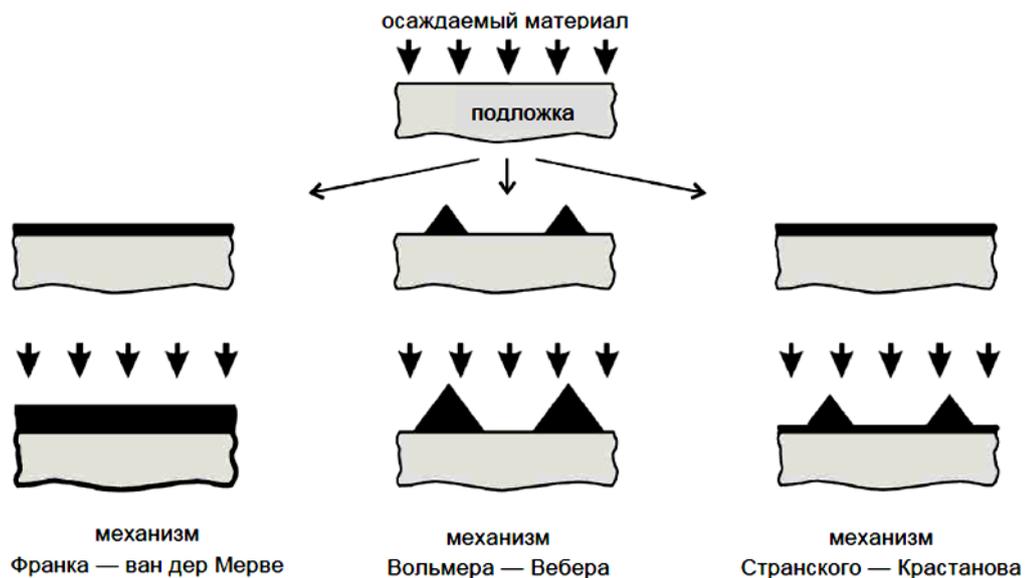


Рис. 1.3. Три основных механизма образования покрытий.

Если параметры кристаллической решётки подложки и конденсата очень мало отличаются, и при этом, сумма поверхностной энергии конденсата и интерфейса

«подложка-конденсат» не превышает поверхностную энергию чистой подложки (смачивание) то осуществляется послойный механизм роста плёнок Франка – Ван дер Мерве. В этом случае конденсат равномерно заполняет поверхность подложки.

Если второе условие не выполняется (несмачивание), то реализуется островковый механизм роста плёнок Вольмера – Вебера. Островковый механизм будет реализован при любом рассогласовании параметров решёток плёнки и подложки.

В случае, когда конденсат «смачивает» подложку, но при этом разница между постоянными решёток конденсата и подложки велика, реализуется третий механизм роста плёнок, Странского–Крастанова. Для данного механизма характерно формирование на начальном этапе осаждения однородного слоя конденсата на поверхности подложки. Из-за рассогласования параметров решёток в нём возникают интерфейсные планарные напряжения. Возникшие напряжения релаксируют либо за счёт образования в структуре плёнки дислокаций несоответствия, что в свою очередь приводит к образованию островков в местах выхода дислокаций на поверхность, либо посредством развития шероховатости поверхности. В итоге за счёт образования островкового рельефа напряжения несоответствия в плёнке частично компенсируются.

Кроме «классических» механизмов конденсации кристаллических плёнок существует также механизм формирования аморфных покрытий. При осаждении материала на подложку с «реальной» (атомарно неидеальной) поверхностью адатомы связываются с ней относительно слабыми связями (Ван-дер-Ваальсово наведённое диполь-дипольное взаимодействие) и за счёт собственной кинетической энергии свободно диффундируют по поверхности. При достаточно высоких скоростях напыления на поверхности подложки образуется слой таких диффундирующих адатомов. Структура такого слоя аморфная [10], поэтому его можно рассматривать как квазижидкий (не имеющий дальнего порядка). Релаксация энергии поверхностного натяжения такого «горячего квазижидкого» конденсата приводит к образованию локальных скоплений (островков). Очевидно, что скорость и особенности протекания такого процесса зависят от условий осаждения, температуры и типа подложки, типа адсорбата и т.д.

Таким образом, рост металлической плёнки по любому из описанных механизмов начинается с образования 2D или 3D скоплений адсорбированных атомов (зародышей). Существуют две классические модели, описывающие механизм образования зародышей при конденсации материала на поверхности: капиллярная и атомная [11].

В основе капиллярной модели зародышеобразования лежит рассмотрение изменения свободной энергии континуального зародыша относительно энергии его полной диссоциации в паровую фазу:

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

где  $\Delta Q_v$  – изменение свободной энергии объёма;  $\sigma_{v-c}$ ,  $\sigma_{S-c}$ ,  $\sigma_{S-v}$  – свободные энергии поверхностей пар–конденсат, подложка–конденсат и подложка–пар, соответственно;  $a_1 r^3$  – объём зародыша,  $a_2 r^2$  и  $a_3 r^2$  – площади поверхностей раздела пар–конденсат и подложка–конденсат.

Анализ уравнения (1.6) относительно зависимости  $\Delta Q = f(r)$  свидетельствует о наличии экстремума, которому соответствует значение аргумента  $r^*$ , и значение функции  $\Delta Q^*$  (рис. 1.4).

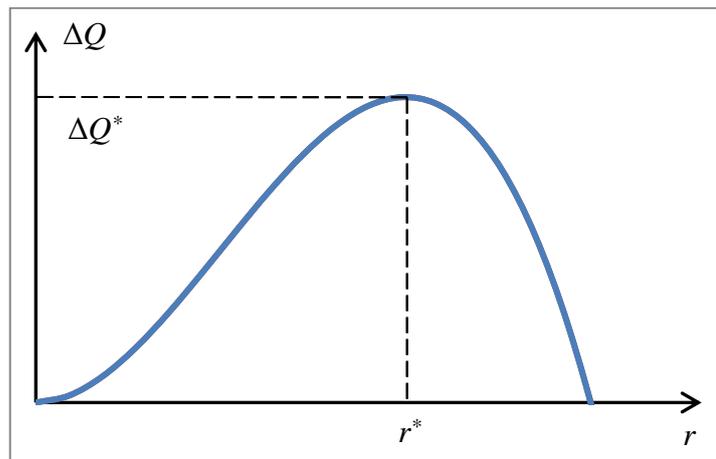


Рис. 1.4. Изменение свободной энергии зародыша  $\Delta Q$  как функции его радиуса  $r$  (капиллярная модель).

Параметр  $r^*$  называется критическим радиусом зародыша. Зародыши, имеющие радиус меньше критического, являются термодинамически неустойчивыми по отношению к диссоциации, т.е. распадаются, стремясь к минимуму полной энергии. Островки с радиусом выше критического, напротив, стремятся увеличиться в размерах за счёт присоединения новых атомов. Поэтому для дальнейшего роста островков обязательным условием является образование «сверхкритических» зародышей.

Продифференцировав уравнение (1.6) и приравняв его к нулю, получим выражение для критического радиуса:

$$r^* = \frac{-2(a_2\sigma_{v-c} + a_3\sigma_{s-c} - a_3\sigma_{s-v})}{3a_1\Delta Q_v} \quad (1.7)$$

В основе атомной (дискретной) модели образования зародышей лежит определение потенциальной (внутренней) энергии  $E_i$ . Она определяется как энергия полной диссоциации зародыша, состоящего из  $i$  атомов на отдельные адсорбированные атомы. В рамках модели предполагается, что энергия  $E_i$  определяется как сумма энергий всех связей атомов с ближайшими соседями  $E_b$ . При этом вводится постулат о том, что энергия связи  $E_b$  является величиной постоянной для данного конденсируемого вещества и не зависит от общего количества образованных связей.

Пошаговый процесс начального этапа формирования зародыша в атомной модели показан на рис. 1.5.

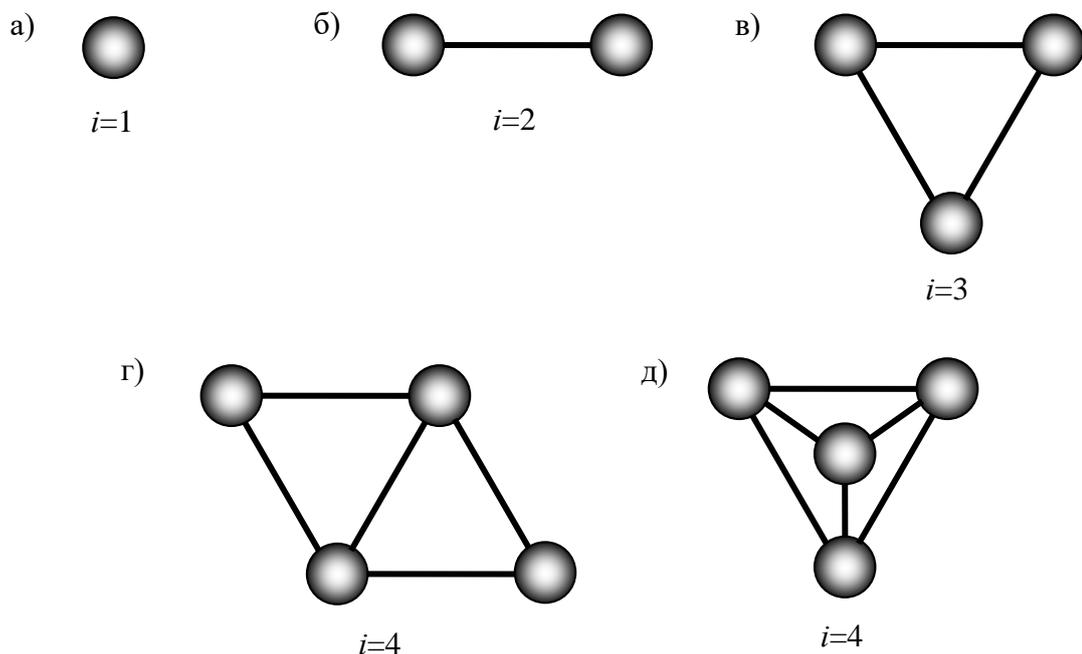


Рис. 1.5. Пошаговая схема образования зародыша в атомной модели.

Если «зародыш» состоит из одного атома (рис. 1.5а) то энергия  $E_1 = 0$  (связи отсутствуют). Зародыш из двух атомов (рис. 1.5б) содержит только одну связь  $E_2 = E_b$ .

Три атома (рис. 1.5в) образуют плотную упаковку с тремя связями, т.е.  $E_3 = 3E_b$ . Зародыш из четырёх атомов способен образовать две устойчивые конфигурации. Первая 2D конфигурация формируется, когда четвертый атом находится на подложке (рис. 1.5г). В этом случае зародыш содержит пять связей,  $E_4 = 5E_b$ . Вторая 3D конфигурация представляет собой правильный тетраэдр, в вершинах которого располагаются атомы (рис. 1.5д). При данной конфигурации образуются уже шесть связей, однако энергия такого зародыша должна уменьшиться на величину энергии десорбции атома с подложки  $E_d$ , поэтому  $E_{4(\text{tet})} = 6E_b - E_d$ .

Из представленной модели видно, что конкретный механизм формирования поверхностных 2D или объёмных 3D конфигураций зародышей определяется соотношением энергий  $E_b$  и  $E_d$ . Если конденсат не смачивает подложку, то  $E_b > E_d$  и в этом случае будет реализован островковый механизм Вольмера – Вебера, а если конденсат смачивает подложку, т.е.  $E_b < E_d$  – реализуются механизмы Странского–Крастанова или Франка–Ван дер Мерве.

Обобщая вышесказанное можно записать:

$$E_i = X_i E_b - h E_d \quad (1.8)$$

где  $X_i$  – количество межатомных связей в зародыше,  $h$  – количество атомов десорбированных с подложки в объём зародыша.

После формирования стабильных зародышей при дальнейшей конденсации они начинают увеличиваться, присоединяя новые адсорбированные атомы. Таким образом, в зависимости от механизма и условий роста зародыши преобразуются в островки с 2D или 3D структурой.

Основным механизмом присоединения адсорбированных атомов к уже существующим островкам является поверхностная диффузия. В результате такой диффузии по поверхности подложки вокруг каждого растущего островка образуется зона захвата адсорбата. Радиус диффузионной зоны захвата равен средней длине диффузионного пробега адсорбата. Таким образом вокруг растущего островка образуется градиент концентрации адсорбированных частиц, что приводит к «обеднению» поверхности адсорбатом. Внутри такой обеднённой зоны энергетически невыгодно образование новых зародышей, поэтому новые зародыши могут образовываться лишь на поверхности подложки вне уже существующих зон захвата. Это значит, что в зависимости от условий роста покрытия всегда существует

предельная поверхностная концентрация зародышей и островков. При дальнейшей конденсации материала на подложке островки увеличиваются в размерах и коагулируют, образуя сплошное покрытие (прямой перколяционный переход) [11].

Таким образом, весь процесс формирования тонких плёнок условно делят на несколько этапов (рис. 1.6):

- 1 Этап – появление на поверхности подложки первых адсорбированных атомов;
- 2 Этап – формирование стабильных зародышей;
- 3 Этап – формирование и рост островков, образование вторичных зародышей на участках, вне зон захвата.
- 4 Этап – взаимодействие островков между собой и их коагуляция, с образованием сложных цепочных кластеров;
- 5 Этап – коагуляция больших островков и кластеров в плёнке с образованием каналов или пустот;
- 6 Этап – образование сплошной плёнки.

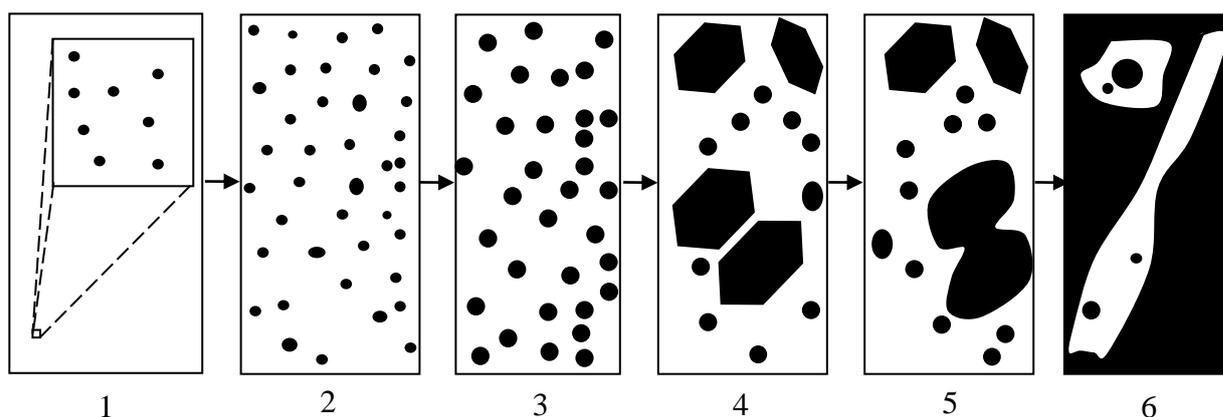


Рис. 1.6. Этапы формирования плёнок:

образование зародышей и островковой структуры (1-4 этапы);  
срастание островков (5этап); образование сплошной плёнки (6 этап).

Размер самых маленьких островков, зафиксированных с помощью электронного микроскопа, составляет 20 Å. Островки, растут в трёх направлениях, но рост вдоль поверхности подложки как правило происходит быстрее, чем по нормали. Это обусловлено доминирующей ролью в процессе роста диффундирующих по поверхности адсорбированных частиц.

Вторая группа методов формирования покрытий с островковой структурой называется «сверху-вниз». Суть данной группы методов сводится к обработке плёнки приводящей к её грануляции.

Одним из таких методов получения nanoостровковых покрытий «сверху-вниз» является термический отжиг сверхтонких плёнок (термоактивированная грануляция за счёт температурной активации диффузионных процессов или ТАГ). Данный метод включает вакуумное осаждение сверхтонкой металлической плёнки на подложку и термоотжиг полученного покрытия. При этом параметры отжига, такие как температура и время техпроцесса существенно влияют на параметры грануляции покрытия.

Поскольку существует разница между коэффициентами теплового расширения подложки и плёнки, то при нагреве на интерфейсе «плёнка–подложка» возникают механические напряжения [12 – 15]. Поскольку для нанометровых плёнок толщина  $h$  много меньше толщины подложки  $H$ , то деформацией подложки можно пренебречь.

Возникающие линейные напряжения в плёнке при её упругой деформации согласно закону Гука:

$$\sigma = -E'\varepsilon = -E' \frac{\Delta l}{l_0 + \Delta l_1} = -E' \frac{l_0 \Delta T (\alpha_1 - \alpha_2)}{l_0 + l_0 \alpha_1 \Delta T} = -E' \frac{\alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T}{\alpha_1 \Delta T + 1} \quad (1.9)$$

где  $E'$  – модуль Юнга плёнки,  $\varepsilon$  – относительное удлинение,  $l_0$  – линейный размер образца до нагрева,  $\Delta l$  – изменение длины образца при тепловом расширении,  $\Delta T$  – изменение температуры образца,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты линейного расширения плёнки и подложки соответственно.

Выражение (1.9) актуально только для упругих деформаций плёнки до превышения предела пропорциональности при механической деформации  $\sigma_0$ . Это даёт возможность оценить минимальную температуру грануляции (ниже которой плёнка испытывает лишь упругие деформации не преобладающие к структурной декомпозиции). Подставив  $\sigma_0$  в (1.9) определим такое минимальное изменение температуры:

$$\Delta T = \frac{\sigma_0}{E' \left[ \alpha_2 - \alpha_1 \left( 1 - \frac{\sigma_0}{E'} \right) \right]} \quad (1.10)$$

С учётом напряжений поверхностного натяжения на интерфейсе  $\sigma_s$ , формула (1.10) преобразуется [16]:

$$\Delta T = \frac{\sigma_0 + \sigma_s}{E' \left[ \alpha_2 - \alpha_1 \left( 1 - \frac{\sigma_0 + \sigma_s}{E'} \right) \right]} \quad (1.11)$$

Откуда максимальное относительное удлинение при упругой деформации:

$$\varepsilon(\Delta T) = \frac{\alpha_1 \Delta T - \alpha_2 \Delta T}{\alpha_1 \Delta T + 1} \quad (1.12)$$

Кроме деформации плёнки в результате термоактивированной диффузии на интерфейсе будет происходить взаимное послойное перемешивание материалов плёнки и подложки [17 – 20]. Динамику данного процесса в направлении, нормальном к плоскости интерфейса можно описать с помощью уравнения диффузии для одномерного случая:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right), \quad (1.13)$$

где  $C(x, t)$  – динамическое распределение концентрации,  $D_x$  – коэффициент диффузии в направлении  $x$ .

Преобразуем выражение (1.13):

$$D_x \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = - \int \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) dx = - \frac{\partial}{\partial t} (N(x, t) + C_0) = - \frac{\partial}{\partial t} N(x, t) \quad (1.14)$$

где  $N(x, t) = \int C(x, t) dx$  – количество частиц, диффундирующих через единичную площадку с координатой  $x$ .

Обозначая через  $\varphi = \frac{\partial N}{\partial t}$  скорость диффузионного переноса частиц (поток),

уравнение (1.13) можно преобразовать к виду первого закона Фика:

$$\varphi = -D_x \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1.15)$$

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

Согласно [21] коэффициент диффузии  $D_x$  описывается уравнением Аррениуса:

$$D_x = D_{0x} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.16)$$

где  $E_a$  – энергия активации диффузии.

Предэкспоненциальный множитель  $D_{0x}$  в (1.16) численно равен коэффициенту диффузии при значении  $E_a = 0$  и может быть представлен в виде [22]:

$$D_{0x} = \nu a^2, \quad (1.17)$$

где  $\nu$  – средняя частота столкновений с потенциальным барьером  $E_a$  (примерно равна частоте тепловых колебаний атомов),  $a$  – межатомное расстояние.

Если принять допущение, что коэффициент диффузии материалов заданной системы «плёнка-подложка»  $D_x$  есть величина постоянная, а параметры решёток диффундирующих материалов близки, то диффузионный поток будет определяться только градиентом концентрации. В работе [23] представлен пошаговый анализ динамики массопереноса при образовании диффузионного слоя на интерфейсе плёнка–подложка, показано, что:

1. При диффузии  $n$  слоёв плёнки в подложку, поток частиц:

$$\varphi_n = -D_x \frac{C}{(2n+1)a} = \frac{\varphi_0}{(2n+1)} \quad (1.18)$$

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

$$t = \sum_n t_n = \sum_n (2n-1)t_1 = n^2 t_1 \quad (1.19)$$

То есть диффузионный поток при взаимодиффузии  $n$  атомных слоёв на интерфейсе «плёнка-подложка» уменьшается по гиперболической зависимости от  $n$ . А время, затраченное на диффузию  $t(n)$  увеличивается по квадратичной зависимости.

### 1.3 Перколяционный переход в тонких плёнках. Прямой и обратный переходы.

Изменение структуры плёнки от nanoостровковой к сплошной и наоборот является фазовым переходом второго рода, который для проводящих покрытий с точки зрения классической теории протекания тока представляет собой перколяционный переход. Одной из основных моделей, которая позволяет охарактеризовать данный фазовый переход является теория перколяции.

Как было показано выше при синтезе сверхтонких металлических плёнок на начальном этапе на подложке формируются микроскопические металлические островки размер, которых не превышает несколько нанометров (рис. 1.7а).

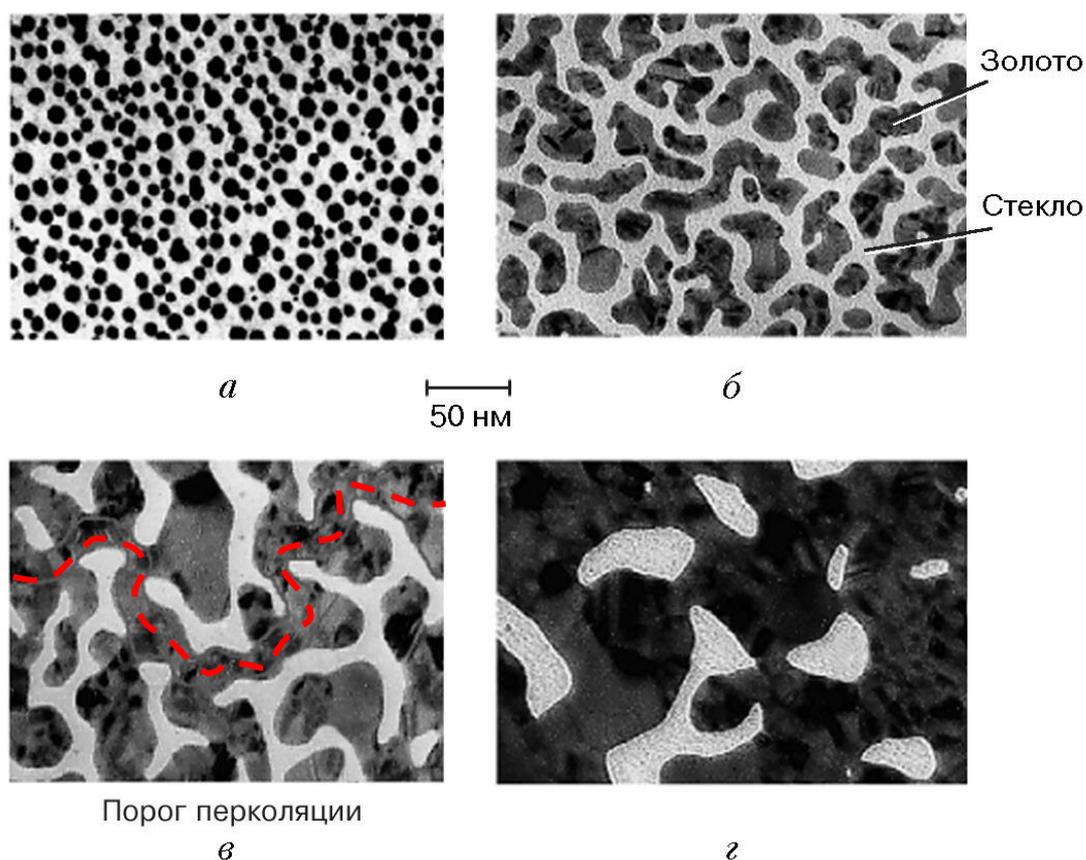


Рис. 1.7. Структурные изменения сверхтонкой плёнки золота при прямом перколяционном переходе [24].

По мере увеличения количества металла на подложке происходит коагуляция наночастиц и, как следствие, наблюдается образование металлических кластеров неправильной формы (рис. 1.7б). При дальнейшем увеличении доли металлической

компоненты (рис. 1.7в) размер образованных кластеров увеличивается, что неизбежно приводит к образованию непрерывного проводящего канала, проходящего через всю плёнку (на рисунке показан сплошной линией), т.е. наблюдается прямой перколяционный переход. Порогом перколяции плёнки считается доля площади плёнки, которую занимает металл в момент образования непрерывного металлического канала проводимости [24, 25]. При дальнейшем увеличении количества металла на подложке, образуется целая сетка каналов проводимости, в следствии чего плёнка становится металлической, с некоторой долей пустот (рис. 1.5 г), а затем полностью однородной.

Такое фазовое преобразование от островковой структуры к сплошному покрытию представляет собой прямой перколяционный переход. Поскольку теория перколяции (или теория протекания) в проводящих плёнках основывается в первую очередь на протекании тока через каналы проводимости, то измеряя электрическое сопротивление между двумя противоположными сторонами образца, можно определить порог перколяции. При количестве металла много меньше порога перколяции, сопротивление плёнки соответствует сопротивлению диэлектрика. При увеличении количества металла проводимость плёнки увеличивается (сопротивление уменьшается) и при концентрации металла, соответствующей порогу перколяции, проводимость плёнки приобретает «металлический» характер. В случае, когда плёнка выглядит как идеальное зеркало, т.е. когда поверхностная концентрация металлической компоненты стремится к единице, сопротивление соответствует объёмному сопротивлению металла.

В золотых плёнках пороговая концентрация металла составляет 40–60% (примерно половина поверхности подложки покрыта золотом). Однако даже при такой большой концентрации металла электрическое сопротивление остаётся весьма большим, поскольку вблизи порога перколяции электрический ток течёт только по каналам проводимости, образующим случайную сетку.

Помимо прямого перколяционного перехода в тонких плёнках существует также обратный перколяционный переход, связанный с разрушением каналов проводимости. Например, обратный перколяционный переход наблюдается при синтезе nanoостровковых плёнок методом отжига (термоактивированной грануляции). Обратный перколяционный переход от сплошной плёнки к островковой осуществляется за счёт поверхностной и объёмной самодиффузии. Начальный этап образования самоорганизующегося островка на поверхности плёнки в результате поверхностной самодиффузии при термоактивированной грануляции, как и в случае

конденсации плёнок, представляет собой формирование стабильного зародыша сверхкритических размеров. В этом случае радиус зоны захвата можно описать выражением:

$$R \approx \sqrt{D \cdot \tau}, \quad (1.20)$$

где  $D$  – коэффициент поверхностной диффузии,  $\tau$  – среднее время релаксации возбуждённого состояния диффундирующего атома.

Тогда заполнение поверхности плёнки зонами захвата можно записать выражением:

$$F(t) = N(t)D\tau, \quad (1.21)$$

где  $N(t)$  – поверхностная концентрация зародышей,  $t$  – время грануляции.

Скорость изменения поверхностной концентрации зародышей можно записать в виде:

$$\frac{d}{dt} N(t) = I \cdot [1 - F(t)], \quad (1.22)$$

где  $I$  – количество стабильных зародышей, образующихся в единицу времени.

Подставим (1.21) в (1.22) и, решая дифференциальное уравнение, найдём для заполнения поверхности:

$$F(t) = 1 - \exp(-ID\tau \cdot t) \quad (1.23)$$

Тогда поверхностная концентрация зародышей:

$$N(t) = \frac{F(t)}{D\tau} = \frac{1}{D\tau} [1 - \exp(-ID\tau \cdot t)] \quad (1.24)$$

В литературе вопрос обратного перколяционного перехода (англ. Inverse (reverse) percolation threshold) рассматривается, как правило на примере объёмных композитов и модельных решёток. Так в работах [26–28] исследование возникновения обратного перколяционного перехода осуществлялись на квадратных и треугольных

решётках. В частности, в работах [26, 27] обратный перколяционный переход моделировался методом случайного удаления связей, соединяющих узлы двумерной решётки (рис. 1.8). На основе теории перколяции получена максимальная концентрация занятых узлов (минимальная концентрация дырок), при которой пропадает связность. Это конкретное значение концентрации называется обратным порогом перколяции и определяет четко определенный геометрический фазовый переход (второго рода) в системе.

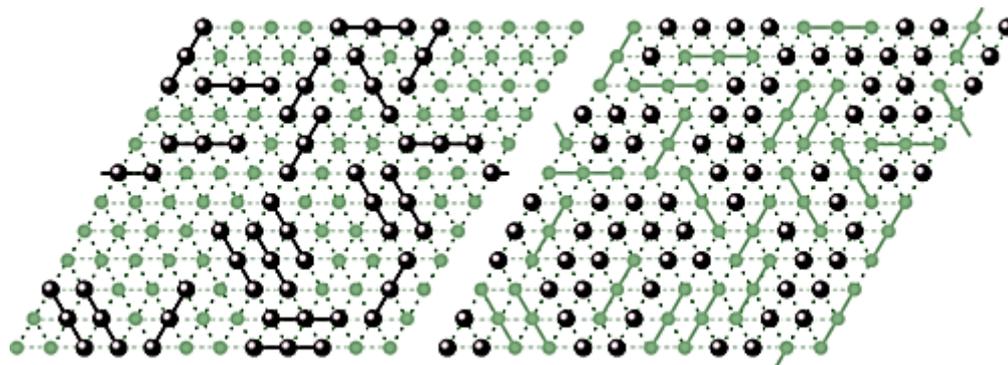


Рис. 1.8. Модель двумерной треугольной решётки для исследования обратного перколяционного перехода [26, 27].

В работе [29] теория обратного перколяционного перехода применяется для описания процессов деградации гидрогеля в клетках с искусственным каркасом, а в работе [30] обратная перколяция наблюдается на примере протекания по микропорам в тонких плёнках полиолефинов при их упругой деформации.

Анализ литературы показал, что исследования особенностей обратного перколяционного перехода, как правило, сводится к численному решению сугубо математической задачи, при этом исследования физических свойств тонких металлических плёнок при обратном перколяционном переходе уделяется весьма опосредованное внимание. Поэтому подробные систематические исследования процессов, происходящих в тонких металлических плёнках при обратном перколяционном переходе является актуальной задачей исследований.

Следует отметить, что прямой и обратный перколяционные переходы могут быть как обратимые, например, при изменении долей проводящей и не проводящей компонент в растворах, эмульсиях и композитах, или при упругой деформации перколяционной системы, так и не обратимыми (грануляция, неупругие деформации и т.д.), для которых наблюдается гистерезис протекания.

#### 1.4 Электрофизические свойства сверхтонких и nanoостровковых металлических плёнок при перколяционном переходе

Известно, что структура островковых плёнок определяет их проводимость. В теории перколяции для металлических плёнок выделяют три основных типа проводимости [25, 31–36]:

1. «Диэлектрическая» проводимость. Данный тип наблюдается в плёнках, состоящих из отдельных не взаимодействующих наночастиц. Проводимость таких плёнок крайне мала и сильно зависит от расстояния между межостровками.

2. Перколяционная проводимость. Наблюдается в плёнках, при образовании непрерывного проводящего канала при коагуляции островков. Сопротивление таких плёнок больше, чем у объёмного металла, что связано с уменьшением подвижности электронов при рассеянии на неоднородностях поверхности и межчастичных границах.

3. Металлическая проводимость. Данный тип проводимости наблюдается в плёнках со структурой близкой к сплошной.

В литературных источниках опубликовано достаточно много результатов по исследованию проводимости металлических плёнок в окрестности порога перколяции [36–38]. В таких плёнках незначительное изменение в количестве и/или распределении проводящей компоненты (металлических включений) вызывает сильные изменения электропроводности, что обусловлено малыми расстояниями между металлическими частицами. В подобных плёнках наблюдаются нелинейные зависимости проводимости при прикладывании разного электрического напряжения.

Свойства тонких плёнок в окрестности перколяционного перехода описываются в рамках теории перколяции. Проводимость таких плёнок может быть описана в рамках моделей, учитывающих случайное распределение металлической фазы на диэлектрической подложке. Для описания таких систем вводится параметр  $x$ , который характеризует степень заполнения поверхности металлом, т.е. определяет долю занятой поверхности подложки. Заполнение поверхности, при котором происходит образование первого перколяционного канала проводимости,  $x_c$  – есть порог перколяции. Структуры с заполнением  $x < x_c$  находятся в состоянии ниже порога перколяции, что соответствуют отдельным наночастицам (плёнка имеет островковую структуру). При заполнении  $x > x_c$  плёнка содержит хотя бы один сплошной катал проводимости между приложенными электрическими контактами. Перколяционный переход при напылении плёнок представляет собой фазовый переход второго рода, так как

физические и геометрические параметры перколяционной системы непрерывны в окрестности  $x_c$ , а в самой точке порога перколяции, как правило, имеют излом (на производной имеется конечный разрыв).

Стоит отметить, что для плёнок ниже порога перколяции проводимость имеет активационный характер (температурная зависимость электрического сопротивления описывается уравнением Аррениуса), а выше перколяционного перехода температурный коэффициент электропроводности становится отрицательным, что характерно для сплошных металлов. При этом проводимость плёнки выше порога перколяции достаточно хорошо описывается в рамках классической перколяционной теории, в то время как проводимость плёнок ниже порога перколяции во многом определяется уже квантовыми эффектами и имеет существенные отклонения от классической теории.

С точки зрения классической теории перколяции зависимость удельной проводимости металлических плёнок в окрестности порога протекания описывается степенной функцией относительно доли металлической фазы (степени заполнения диэлектрической подложки) [25, 33]:

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_d (x_c - x)^{-q}, & x < x_c \\ \sigma_m \left( \frac{\sigma_d}{\sigma_m} \right)^S, & x = x_c \\ \sigma_m (x - x_c)^\mu, & x > x_c \end{cases} \quad (1.25)$$

где  $\sigma_m$  – проводимость металлической фазы;  $\sigma_d$  – проводимость диэлектрической подложки;  $q$ ,  $S$ ,  $\mu$  – критические индексы.

Связь между критическими индексами даётся выражением:

$$q = \mu(1/S - 1) \quad (1.26)$$

В теории перколяции для двумерной гетерофазной системы металл-диэлектрик с такой пространственной конфигурацией, что при  $x_d = x_m = 0.5$  замена металл на диэлектрик статистически не меняет структуру, возможно определить критический индекс  $S$  для двумерных систем:  $S_{2D} = 1/3$ . Тогда из (1.26)  $q_{2D} = \mu_{2D} = 0.5$ . Для трехмерных систем:  $S_{3D} = 1.6$ ,  $q_{3D} = 1$ ,  $\mu_{3D} = 0.62$ . [25]

Порог перколяции (порог протекания, пороговая концентрация)  $x_c$  является одним из наиболее важных параметров, определяющих свойства перколяционных структур. Для 2D систем  $x_c$  варьируется в пределах от 0.3 до 0,5 со средним теоретическим значением  $x_c = 0.4$ , для 3D – значение  $x_c$  колеблется в широком диапазоне 0.05–0.6, что связано с разнообразием типов композиционных материалов. В реальных системах порог  $x_c$  зависит не только от типа материала, но и зависит от условий и технологического режима получения композита: степени дисперсности и формы частиц разных фаз, способа напыления, режимов термообработки и т.д. Например, для эллиптических и чешуйчатых частиц порог  $x_c$  ниже, чем для сферических частиц. Поэтому наиболее целесообразно определять порог перколяции экспериментально по концентрационным зависимостям  $\sigma(x)$ .

Проводимость островковых плёнок ниже порога перколяции, как правило рассматривается в рамках теории перехода металл-диэлектрик Андерсона [25]. При этом энергетическое состояние электрона проводимости в такой плёнке описывается системой квантовых ям, разделённых потенциальными барьерами. Проводимость в такой системе осуществляется посредством прыжкового механизма с переменной длиной прыжка, ограниченной куллоновской блокадой. На сегодняшний день отсутствует единое мнение о теории проводимости в сложных хаотично-разупорядоченных системах типа островковых плёнок, однако очевидно, что в подобных структурах перенос электрона с одного островка на соседний может быть осуществлён посредством двух механизмов.

Первый – это механизм теплового активационного перескока через барьер, вероятность которого определяется как [38, 39]:

$$f = \exp(-E_a / k_B T), \quad (1.27)$$

где  $E_a$  – энергия активации (высота потенциального барьера),  $k_B T$  – тепловая энергия.

Второй механизм преодоления барьера электронном – это туннелирование сквозь него с вероятностью [40]:

$$w = \exp\left[-\frac{2}{h} \int_0^a \sqrt{2m^* [U(x) - E]} dx\right] \quad (1.28)$$

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

1.5 Оптические свойства сверхтонких металлических плёнок при перколяционном переходе.

При воздействии переменного электрического поля (в частном случае оптического излучения) на металлы в них наблюдается появление неоднородностей электронной плотности. Это приводит к возникновению квазиупругих колебаний электронного Ферми-газа (по сути, электронной плазмы). Квант энергии плазменных колебаний представляет собой квазичастицу, которая называется плазмон [40, 41].

Плазмоны играют определяющую роль в оптических свойствах металлов. Если частота возбуждающего излучения меньше резонансной плазмонной частоты, то такая волна отражается от поверхности металла, потому что электроны в металле экранируют электрическое поле световой волны. Свет с частотой выше резонансной плазмонной частоты проходит сквозь металл, потому что электроны не могут достаточно быстро «откликнуться» на возникшее периодическое возмущение.

Наряду с объёмными колебаниями электронной плотности существуют также поверхностные колебания, называемые поверхностными плазмонами. Поверхностные плазмоны локализованы непосредственно на поверхности металлов [41]. Очевидно, что поверхность металла в общем случае должна граничить с неким диэлектриком (контакт металл-металл не входит в область интересов настоящей работы), соответственно переменное электрическое поле вблизи поверхности металла, связанное с периодическим изменением электронной плотности приводит к возбуждению поляризационных волны в диэлектрике. При этом диэлектрик также имеет влияние на резонансные свойства электронной плазмы. Резюмируя вышесказанное наиболее корректно говорить не о плазмонах, а о связанных плазмон-поляритонных состояниях, их параметрах и свойствах.

Если фазовая скорость распространения плазмонных волн совпадает с проекцией скорости возбуждающей электромагнитной волны  $c$ , то возможна реализация резонансного состояния колебаний поверхностных плазмонных волн и возбуждающего электромагнитного поля. Это приводит к генерации резонансной плазмон-поляритонной моды. Такая резонансная мода поверхностных плазмон-поляритонов представляет собой *TM* поляризованную волну (вектор  $E$  лежит в плоскости нормальной к поверхности интерфейса металл-диэлектрик).

Волновой вектор резонансного поверхностного плазмон-поляритона  $k^*$ , соответствует условию фазового синхронизма и определяется углом падения света  $\theta_i$ :

$$k^* = (\omega/c)\sin\theta_i = k \sin\theta_i \quad (1.29)$$

Оптические и угловые спектры поглощения благородных металлов имеют в оптическом спектральном диапазоне узкую резонансную полосу поглощения световой энергии (рис. 1.9), которая является следствием возбуждения поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР).

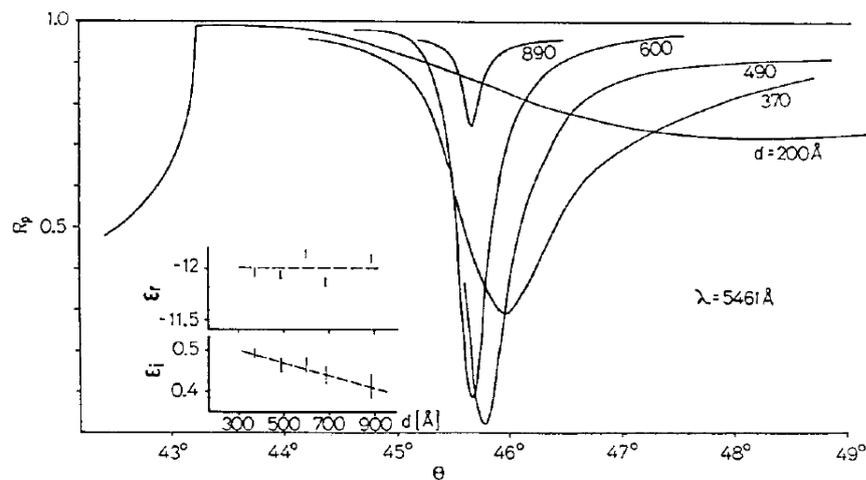


Рис. 1.9. Угловые спектры ЛПР для плёнок Ag различной толщины [41].

При таком резонансном взаимодействии возникает ряд нелинейных оптических эффектов: усиление комбинационного рассеяния и люминесценции, увеличение эффективности поглощения света и др. Описанные эффекты находят практическое применение для повышения разрешающей способности оптических микроскопов, увеличения КПД фотоэлектрических преобразователей, прецизионной доставки лекарств и лечения опухолевых заболеваний, создания чувствительных элементов сенсоров и т.д. [42, 43].

По сравнению с поверхностными плазмон-поляритонами (ПП) в плёнках, в дискретных металлических наночастицах невозможно существование бегущей поверхностной волны. Локализация электронной подсистемы в объёме наночастицы приводит к тому, что плазмонные колебания электронной плазмы будут также

«замкнуты» внутри наночастицы, размер которой меньше длины волны. Поэтому такие плазмон-поляритоны в наночастицах часто называют локализованными [41, 44 – 48].

Собственная резонансная частота (мода) локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) зависит от таких факторов как эффективная масса электронов и их концентрация, размер наночастицы, её форма и структура, а также, влияния окружающей среды и взаимодействия между частицами.

При облучении металлических наночастиц (МНЧ) переменным электромагнитным излучением оптического диапазона их электронная подсистема под действием электрической компоненты поля смещается в пространстве относительно положения заряженного остова (рис. 1.10). Такое смещение в пределах частицы имеет коллективный характер и согласованно по фазе. Между смещённой электронной подсистемой и остовом решётки возникает Кулоновская сила, которая стремится вернуть систему в положение равновесия. Положим, что величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения (гармоническое приближение), тогда можно говорить о наличии собственной гармоники коллективных колебаний электронов проводимости в МНЧ (по аналогии с классическим гармоническим осциллятором). Если частота внешнего возбуждающего излучения совпадёт с частотой собственной плазмонной гармоники МНЧ (условие фазового синхронизма) то будет наблюдаться эффект резонансного усиления колебаний (локализованные резонансные плазмон-поляритоны).

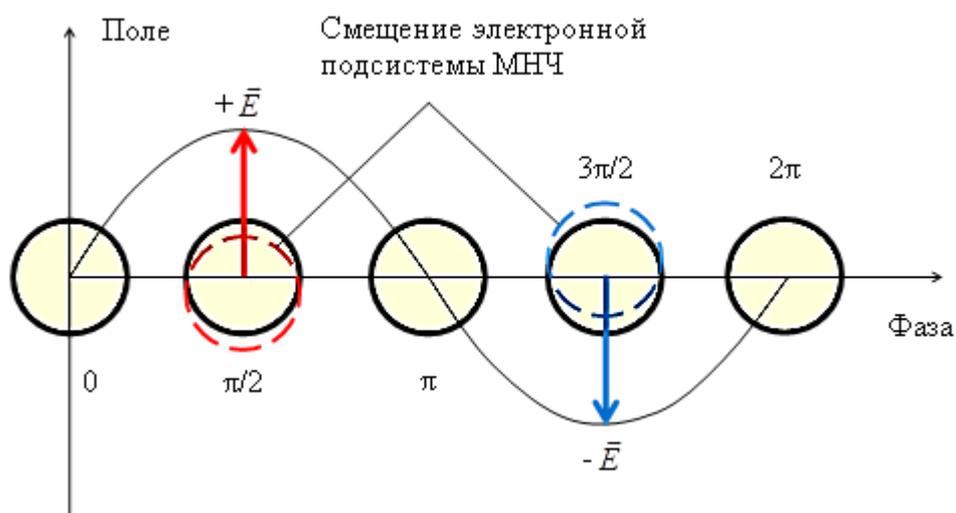


Рис.1.10. Схема возбуждения электронной системы наночастицы и возникновения ЛПР

При проведении электродинамических расчётов, основанных на теории Ми, можно качественно объяснить возникновение резонансных эффектов в МНЧ [41, 49–51]. Также при увеличении размера МНЧ в них могут возбуждаться моды высших порядков: квадрупольные и октапольные.

Если резонирующие металлические наночастицы расположены близко друг к другу, то они будут взаимодействовать друг с другом как два диполя. Модельные расчёты взаимодействия двух сферических наночастиц показывают, что частоты связанных колебаний лежат ниже собственных частот отдельных МНЧ и уменьшаются при сближении частиц. Так же было выявлено, что эффективное образование таких связанных диполей возможно только в случае, когда расстояние между МНЧ становится меньше, чем 1.2 их диаметра [52].

Очень важным фактором, который приводит к частотному смещению плазмонного резонанса является диэлектрическое окружение, так как МНЧ и их ансамбли исследуются не в изолированном состоянии, а на поверхности диэлектрика (подложка) в окружении диэлектрического континуума (раствор, композит, аэрозоль). Существует две причины согласно которым диэлектрическое окружение МНЧ оказывает влияние на резонансные свойства. Первая причина – обусловлена поляризацией прилегающих диэлектрических сред локализованным полем резонирующих частиц. Величину такого воздействия определяет диэлектрическая проницаемость и геометрия как частиц, так и их окружения.

Вторая причина – это релаксация энергии плазмонных колебаний при взаимодействии МНЧ с диэлектрической средой. В работе [53] авторы выявили эмпирическую зависимость положения ЛПП от диэлектрической проницаемости среды. В частности, под влиянием непроводящей (диэлектрической) подложки резонансная частота плазмон-поляритонного резонанса в МНЧ смещается в «красную» область спектра, при этом величина смещения зависит от диэлектрической проницаемости подложки линейно. Подобные результаты подтверждены многими авторами как экспериментальных, так и теоретических работ [48, 49, 53, 54].

На рисунке 1.11 показаны результаты теоретических расчётов [49] зависимости частоты  $\omega_l(R)$  мультипольного ( $l = 1, 2, \dots, 7$ ) резонанса в сферических наночастицах золота в зависимости от радиуса частицы  $R$ . Расчёты проводились для двух значений показателя преломления окружающей среды  $n_{\text{out}} = 1$  и  $n_{\text{out}} = 1.5$ .

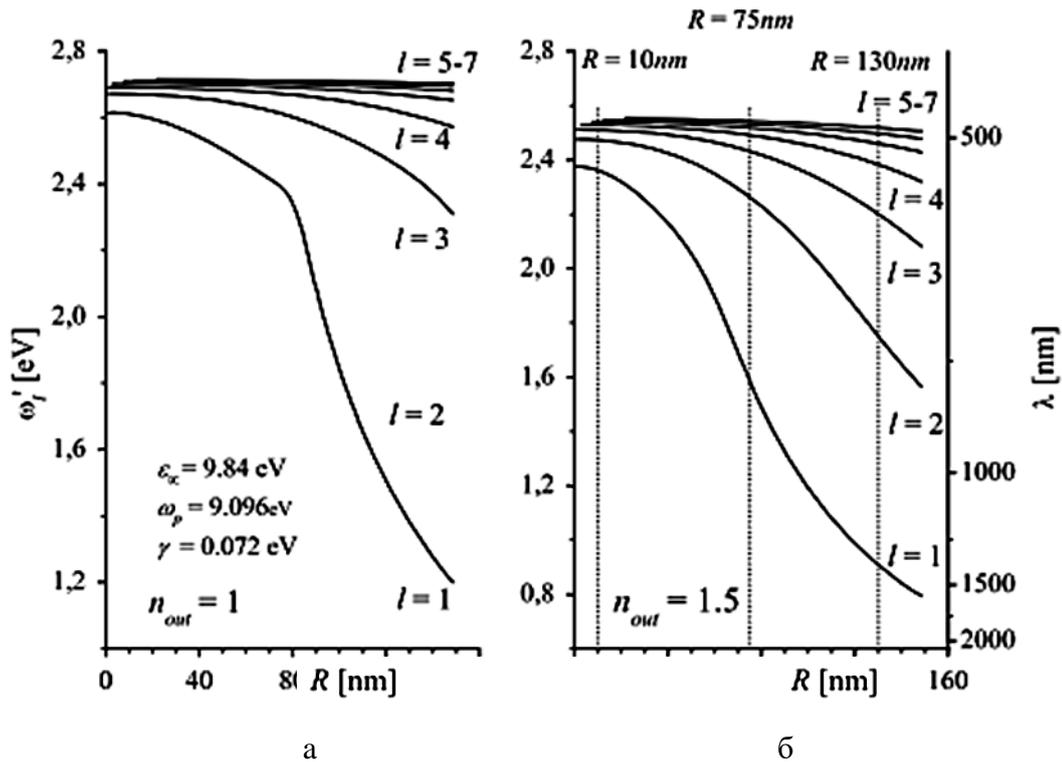


Рис. 1.11. Частоты мультипольного ( $l = 1, 2, \dots, 7$ ) плазмонного резонанса в сферических наночастицах золота как функция радиуса  $\omega_l(R)$  (модельный расчёт [49]).

Показатель преломления окружающей среды  $n_{out}$ : а – 1, б – 1.5.

Как видно из рис. 1.11, для плазмонного резонанса при увеличении радиуса МНЧ происходит «синий» сдвиг резонансных частот, при этом существует ограничение на существование максимальной частоты резонанса даже для частиц с сверхмалым размером. При увеличении показателя преломления окружающей среды происходит «красный» сдвиг резонансной частоты всех резонансных мод.

Данные теоретические расчёты хорошо согласовываются с экспериментальными результатами работы [55]. В данной работе показано, как изменяется оптический спектр пропускания тонкой плёнки золота с эффективной толщиной  $h_{eff} = 7.5$  нм при изменении структуры плёнки от сплошной к нанострочковой (рис. 1.12).

На рис. 1.12 видно, что после ТАГ в спектре пропускания островковой плёнки на длине волны  $\lambda = 725$  нм наблюдается характерный спектральный минимум пропускания, обусловленный поглощением энергии излучения на возбуждение резонансных локализованных плазмонов. Для спектра сплошной плёнки Au видно монотонное уменьшение коэффициента пропускания в диапазоне волн 565 – 1000 нм. Следовательно, по спектрам пропускания тонких плёнок золота можно определять тип структуры покрытия и наблюдать перколяционный переход.

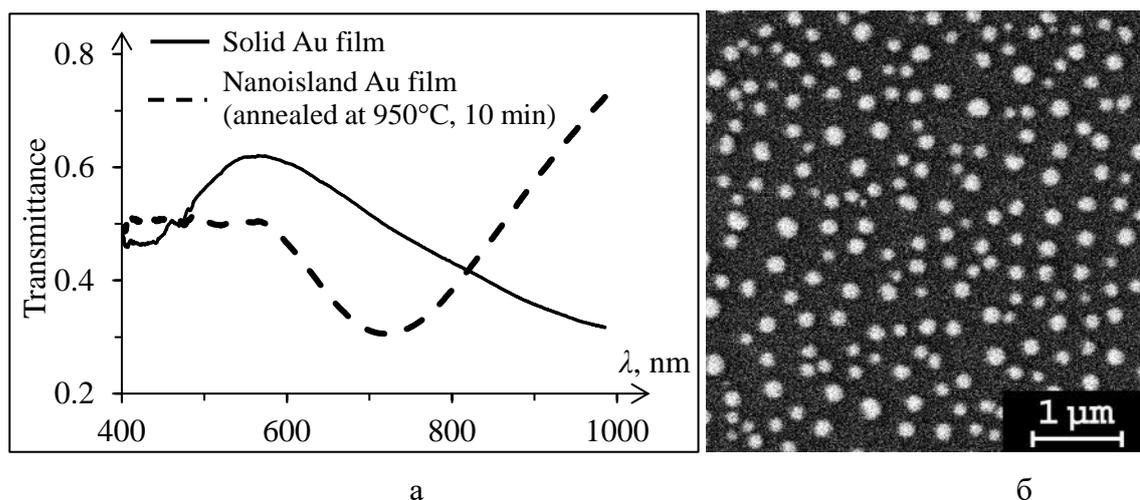


Рис. 1.12. Изменение спектра пропускания при термической грануляции сплошной тонкой ( $h_{eff} = 7.5$  нм) плёнки Au (а), морфология островковой структуры плёнки после грануляции (б).

#### 1.6 Каталитические свойства сверхтонких и наностровковых металлических плёнок

В роли ускорителей химических реакций и физических процессов, катализаторов, используют разные по химической природе и составу вещества: металлы, оксиды металлов и неметаллов, щёлочи и кислоты, гидроксиды и органические соединения. Высокая каталитическая активность наночастиц обусловлена двумя эффектами электронным и геометрическим. Отдельно можно выделить калориметрический эффект, который обусловлен высокой удельной поверхностью наночастиц, через которую обеспечивается эффективный отбор (подвод) тепла, что повышается скорость протекания экзо- и эндотермических реакций.

В изолированной металлической частице содержится ограниченное число атомов, потому расстояние между энергетическими уровнями электронных состояний  $\delta$  можно сравнить с тепловой энергией  $kT$  [40]:

$$\delta \approx E_F / N \quad (1.30)$$

где  $E_F$  – глубина залегания уровня Ферми,  $N$  – количество атомов в наночастице.

При условии когда  $\delta > kT$ , уровни электронных состояний оказываются дискретизированными. Это приводит к тому, что в наночастице может быть реализовано

ограниченное число энергетических переходов. Т.е. наночастица способна поглотить или отдать лишь строго фиксированный квант энергии, что приводит к селективности МНЧ по отношению к реакциям с различным энергетическим выходом. Оценим размер наночастицы, при котором  $\delta$  будет сопоставима с величиной  $kT$ . Для металлов энергия Ферми составляет около 10 эВ, при комнатной температуре ( $\sim 300$  К) величина  $\delta \approx E_F/N = kT = 0,025$  эВ, отсюда  $N \approx 400$  [56].

Геометрический эффект нанокатализа обусловлен наличием большой удельной поверхности МНЧ, т.е. отношения количества поверхностных атомов к их общему количеству.

Также важную роль в катализе играет подложка-носитель, поскольку атомы катализатора в зависимости от типа окружения могут изменить свою электронную структуру вследствие образования связей.

Катализ на малых металлических частицах можно рассматривать как влияние химического размерного эффекта. Так, в реакциях с использованием в качестве катализатора наночастиц палладия (Pd) на подложке  $\text{SiO}_2$ , с уменьшением размера частиц металла наблюдается увеличение удельной каталитической активности, то есть активности, отнесённой к отдельному поверхностному атому металла [56–58]. В то же время для наночастиц платины (Pt) наблюдается уменьшение каталитической активности при уменьшении размеров МНЧ [58].

Кроме высокой удельной каталитической активности гетерогенные нанокатализаторы имеют уникальные свойства селективности по отношению к катализу экзотермических реакции с разным энергетическим выходом. Явление селективности связано с квантованием электронного и фононного спектров в частицах с малым количеством атомов. В этом случае аккомодация энергии актов химического превращения по электронному или фононному каналам возможна лишь при условии перехода квантовой точки из одного энергетического состояния в другой, то есть размер наночастицы влияет на её способность поглощать кванты энергии, а следовательно, на её каталитические способности.

Квантование энергии электронов описывается уравнением (1.30). В кристалле наряду с электронными возбуждениями или световыми волнами могут распространяться и другие возбуждения волнового характера, в частности, – колебания кристаллической решётки [59, 60].

Атомы твёрдого тела совершают непрерывные колебания. Из-за наличия сил взаимодействия эти колебания не являются независимыми: отклонение любого атома от положения равновесия сейчас же передаётся другим атомам и в колебание

вовлекается весь кристалл. Поэтому каждый атом совершает весьма сложное движение. В теории колебаний трёхмерного «гармонического» кристалла доказывается, что такое сложное движение можно представить как результат наложения  $3sN$  простых независимых, невзаимодействующих друг с другом волн (нормальных колебаний или нормальных мод) (элементарных возбуждений).

Поле упругих волн, заполняющих кристалл, можно трактовать как газ, образованный квантами возбуждения, которые называются фононами, с энергией и импульсом

$$E = h\nu = \frac{h\mathcal{G}}{\lambda}; p = \frac{h\nu}{U} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.31)$$

Волна характеризуется длиной волны  $\lambda$  и частотой  $\omega_q$ . Волновой вектор  $q$  имеет столько значений, сколько элементарных ячеек в кристалле, т.е.  $N=N_xN_yN_z$  (при этом он изменится  $(-\pi \leq q_i a_i < \pi)$ ). Так как в каждой ячейке может быть  $s$  атомов, а каждый атом обладает 3-мя степенями свободы, то весь кристалл характеризуется  $3sN$  степенями свободы, и будет содержать  $3sN$  волн. В трёхмерном кристалле – два типа упругих волн: продольные – сжатий и разрежений, поперечные – деформаций сдвига. Поперечных – в два раза больше, т.к. их можно разложить на две независимые взаимно перпендикулярные волны. Для объёмного кристалла с  $s$  атомами в элементарной ячейке –  $3s$  ветвей (типов) колебаний для каждого  $q$ . Из них  $2s$  поперечных и  $s$  продольных. Из них три ветви – акустические и  $3(s-1)=3s-3$  – оптические.

Таким образом, колебание атомов кристалла может быть представлено как суперпозиция  $3sN$  нормальных колебаний или мод. Каждое нормальное колебание с механической точки зрения – гармонический осциллятор. С точки зрения квантовой механики,  $q_j$ -му осциллятору, с частотой  $\omega_j(q)$ , нужно приписать энергию

$$E_{qj} = \hbar\omega_j(q) \left[ n_{qj} + \frac{1}{2} \right]. \quad (1.32)$$

Квант энергии  $\hbar\omega_j(q)$  носит название кванта энергии колебаний решётки или фонона. Т.е. колебания решётки в энергетическом отношении эквивалентны фононному газу, а фононы – квазичастицы, которые могут возникать и исчезать.

Отдельным направлением каталитического применения МНЧ является ростовой нанокатализ, который применяется для синтеза других наноматериалов: фуллеренов, нановискеров (усов) и нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из наиболее популярных наноматериалов. УНТ обладают уникальными физическими свойствами, такими как механическая прочность, электро- и теплопроводность, поверхностная и оптическая абсорбция и т.д. [61–69]. В связи с этим одной из актуальных проблем углеродной nanoиндустрии является контролируемый синтез УНТ с заданными параметрами.

Одним из распространённых методов синтеза УНТ является метод CVD (англ. Chemical vapor deposition – химическое осаждение из паровой фазы) [60–72]. В данном методе углеродсодержащий газ (пар) разлагается на подложке-носителе, (как правило термически), при этом углерод оседает на поверхности, а остальные компоненты в газовой фазе удаляются из реакционного объёма.

Для формирования УНТ из осаждённого углерода применяются наночастицы катализатора. Чаще всего это наночастицы ферромагнитных металлов (железо, никель, кобальт) или соединений на их основе [71]. Такие нанокатализаторы получают либо в виде коллоидного раствора, либо в виде наночастиц, осаждённых на поверхность подложки-носителя. Очевидно, что размер наночастиц катализатора и условия синтеза имеют прямое влияние на параметры получаемых нанотрубок. Существует достаточно большое количество работ, посвящённых вопросам влияния размерных параметров катализаторов на кинетические параметры роста и размеры углеродных нанотрубок [73–80].

В частности, в работах [73–76] приводятся данные по соотношению диаметра катализаторов и диаметра углеродных нанотрубок, однако данные указаны либо в виде усреднённых параметров в табличном представлении, либо даны общие данные статистики распределения катализаторов и нанотрубок по размерам, без анализа корреляционной зависимости. В работе [77] вообще приводится вывод о том, что диаметр нанотрубки не зависит от диаметра катализатора, что представляется весьма сомнительным. Часть теоретических и экспериментальных работ [78–80] посвящены исследованию влияния размеров катализаторов на кинетику роста УНТ, при этом утверждается, что диаметр нанотрубок коррелирует со скоростью синтеза. Таким образом исследование непосредственной функциональной зависимости между диаметром наночастицы катализатора и диаметром углеродной нанотрубки, которая на ней выросла, является недостаточно освещённой и, следовательно, актуальной научной проблемой.

Соответственно, исследование влияния размера самоорганизующихся наночастиц Ni-катализатора на параметры углеродных нанотрубок, синтезированных на его основе методом пиролиза углеводорода, является актуальной научно-практической задачей. Использование наночастиц катализатора, полученного методом грануляции плёнки чистого никеля имеет преимущество при анализе размерных эффектов (по сравнению с коллоидными наночастицами), поскольку в этом случае каталитические наночастицы содержат только чистый материал катализатора и не имеют примесей и оболочек [81–83].

### Краткие выводы

Таким образом, анализ существующих публикаций по теме исследования, показал, что изучение механизмов влияния прямого и обратного перколяционного перехода на структурно-фазовые, электрофизические, оптические и каталитические свойства сверхтонких металлических плёнок является важной и перспективной задачей, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

В частности, в настоящее время хорошо исследованы и описаны механизмы конденсации и роста плёнок при прямом перколяционном переходе, однако недостаточно исследованы механизмы и процессы в металлических покрытиях при обратном перколяционном переходе в результате термоактивированной ьгрануляции, а именно диффузионные процессы на поверхности плёнки и на интерфейсе плёнка-подложка как механизмы релаксации напряжений поверхностных состояний.

В литературе достаточно полно описана теория проводимости тонких плёнок с точки зрения классической модели протекания, однако для описания проводимости nanoостровковых металлических плёнок ниже порога перколяции отсутствует определённая модель активационной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка через потенциальные барьеры между самоорганизующимися наночастицами. В литературе практически отсутствуют данные экспериментальных исследований влияния обратной перколяции на электрофизические, оптические, плазмонные и каталитические свойства сверхтонких металлических плёнок.

Указанные научные вопросы и являются основной проблематикой исследований настоящей работы.

## Глава 2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКИХ И НАНООСТРОВКОВЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

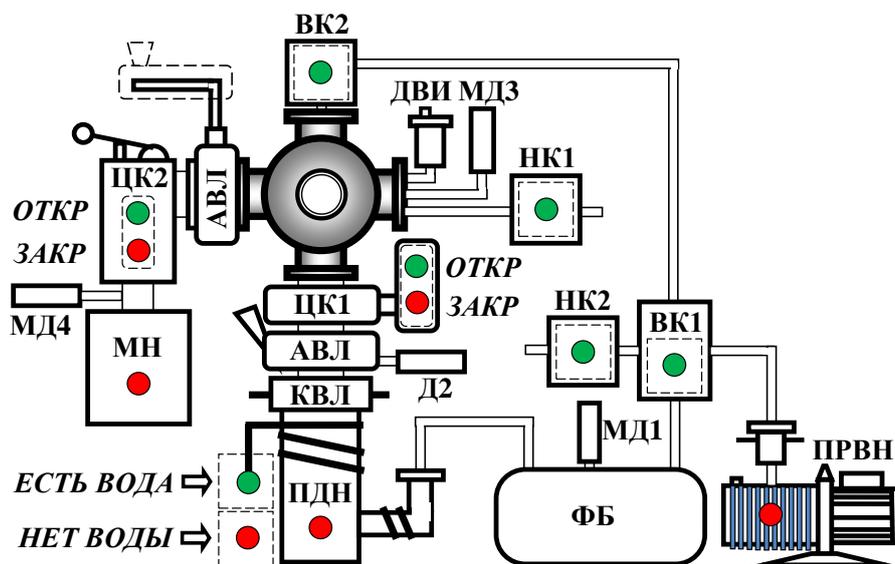
## 2.1 Методы синтеза и контроля толщины сверхтонких металлических плёнок

Для получения сверхтонких и наноструктурированных металлических плёнок на непроводящих подложках (ситалл – для исследования электрофизических свойств, гадолиний-галлиевый гранат GGG – для исследования оптических свойств, SiO<sub>2</sub> – для исследования плазмонных свойств), в данной работе, был использован PVD метод (метод осаждения материала из паровой фазы в вакууме) [2–4]. Перед напылением подложки очищались этанолом и подвергались вакуумному отжигу при 450°C, 30 минут. Для получения покрытий термическим методом была использована многофункциональная экспериментальная высоковакуумная установка ВУП-15. Схема и общий вид данной установки представлены на рисунке 2.1, где ПДН – паромасляный диффузионный насос, ПРВН – пластинчато-роторный вакуумный насос, МН – магниторазрядный насос, АВЛ – сорбционная (азотная) вакуумная ловушка, ФБ – форвакуумный баллон, КВЛ – конденсационная вакуумная ловушка, ВК1 и ВК2 – клапаны высоковакуумные, НК1 и НК2 – клапаны для напуска газа, ДВИ – датчик высоковакуумный ионизационный (ПМИ-2, или МР-32-1) МД1–МД4 – датчики манометрические (ПМТ-2, ПМТ-4 или ПМТ-6-1) [1]. В данной экспериментальной установке есть блок для паромасляной откачки с помощью высоковакуумного диффузионного насоса Н-5С-М1, а на базе пластинчатороторного насоса 2НВР-5ДМ собрана форвакуумная система. Магниторазрядный насос НМД-0,25 и азотные ловушки используются для достижения сверхвысокого вакуума. Максимальная глубина вакуума без азотных ловушек составляет  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр (мм.рт.ст.) и при использовании ловушек составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  Торр.

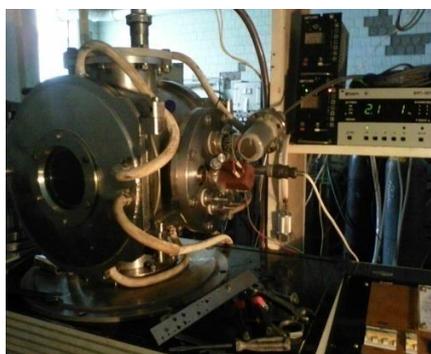
Многофункциональная экспериментальная высоковакуумная установка ВУП-15 предназначена для синтеза сверхтонких и наноструктурированных металлических плёнок различных материалов на различных носителях. Данная установка позволяет проводить исследования электрофизических, физико-химических и других свойств покрытий без влияния атмосферных газов непосредственно в вакууме.

Для напыления покрытий вакуумная система оснащена модульным блоком резистивного термического испарения материалов с возможностью использования до 3

испарителей, комплектуется электромагнитной и механической заслонками, предметными столиками без нагрева и с нагревом до 450 С, термодатным блоком термоконтроля и резистивной системой экспресс-контроля толщины получаемых покрытий. В данной установке для синтеза nanoостровковых и nanoструктурированных плёнок с градиентом толщины, использовался метод «тонкой заслонки» [55].



а)



б)



в)

Рис. 2.1 – Многофункциональная экспериментальная высоковакуумная установка для синтеза и исследования сверхтонких и nanoостровковых металлических плёнок ВУП-15: а – схема установки; б – общий вид установки; в – внутренняя оснастка вакуумной камеры.

Для контроля толщины получаемых сверхтонких и nanoостровковых плёнок использовались: интерферометрический метод, различные методы микроскопии, резистивный метод и метод полного испарения осаждаемого материала (объёмный метод) [2].

Для интерферометрического метода контроля толщины покрытий в данной работе был использован микроинтерферометр МИИ-4. Этот метод является основным, так как калибровка остальных методов проходила с его помощью. Сравнивая геометрическую разность хода двух лучей, отражённых от подложки и поверхности плёнки с помощью встроенного интерферометра Майкельсона можно просчитать толщину плёнки [11].

$$h = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\Delta l}{l}, \quad (2.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны используемого излучения,  $\Delta l$  – смещение интерференционных картин,  $l$  – период интерференции.

Для исследований применялся штатный светофильтр с полосой пропускания 532 нм. Повышение точности измерений достигалось за счёт использования комплекса цифровой обработки данных. С помощью ПЗС-матрицы видеокамеры были получены растровые изображения, которые в свою очередь передавались напрямую в компьютер, где подвергались дополнительной программной обработке и анализу.

Однако, несмотря на высокую точность измерений данный метод не подходит для *in-situ* оценки толщины покрытия непосредственно при конденсации, так как требует выполнения механической царапины (ступеньки), разрушающей рабочую поверхность плёнки в области исследования.

В основе микроскопических методов измерения толщины лежит обработка получаемых с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) и растрового электронного микроскопа (РЭМ-106) изображений структуры поверхности металлических сверхтонких и наноостровковых плёнок. Данные методы подробно рассмотрены в разделе 2.3

Первый метод позволяет определять исключительно только толщину островковых плёнок. Суть данного метода состоит в анализе фронтального снимка морфологии поверхности плёнки, на основании которого графическим или программным методом рассчитывается статистика наноостровков по размерам. Допуская различную пространственную форму наноостровков («амёба», эллипсоид, гантель, цилиндр или полусфера и т.д.) осуществляется расчёт материала, который содержится в островках на единице площади поверхности. Данное количество

материала, осождённое на единице площади поверхности, называется эффективной толщиной  $h_{eff}$  островкового покрытия.

Главным преимуществом данного метода является возможность исследования эффективной толщины островковых плёнок (вплоть до 1 нм), метод является неразрушающим.

Главным недостатком данного метода является невозможность оценки толщины сплошных плёнок. Также при неправильном допущении о пространственной форме наностроек появляется риск возникновения относительно высокой погрешности при определении толщины плёнки.

Второй метод определения толщины плёнок подразумевает анализ РЭМ снимков скола (торца) перпендикулярного плоскости границы раздела плёнка–подложка. С помощью определения ширины изображения бокового торца плёнки и масштабирования снимка можно определить толщину исследуемой сверхтонкой плёнки. При этом определение толщины покрытия происходит при визуальном наблюдении методом прямого измерения, что является преимуществом данного метода.

К недостаткам данного метода относится разрушающий характер исследования. Также при подготовке к исследованию торца плёнки возможно образование заминов и отслаивания некоторых участков исследуемой плёнки, что может привести к неправильному определению её толщины. Разрешающая способность микроскопа определяет минимальную толщину исследуемой плёнки. Данный метод невозможно применять для исследования структурно неоднородных плёнок [84, 85].

Следующий метод контроля толщины покрытия, используемый в данной работе, это резистивный метод. Он основан на измерении сопротивления (электрической проводимости) осаждаемого металлического покрытия. В работе применялся двузондовый метод [11]. Исследование изменения толщины осаждаемого покрытия осуществлялось с помощью измерения проводимости образца свидетеля. Контактная металлизация наносилась на непроводящую подложку (ситалл), для измерения проводимости напыляемого покрытия, с помощью трафарета моделировалась его форма. Для сопоставления данных, процесс напыления проводился в идентичных условиях как для напыляемого образца, так и для образца свидетеля.

Главным преимуществом данного метода является возможность исследования толщины покрытия непосредственно при осаждении материала.

Недостатком данного метода является высокая вероятность ошибки при оценке сверхмалых толщин покрытия (до 10 нм). Также для каждого материала необходима

своя калибровка. Метод требует предварительной подготовки образца свидетеля (напыление контактной металлизации). Данный метод не применим для контроля толщины диэлектрических плёнок.

Так же для контроля толщины покрытия в данной работе использовался метод полного испарения осаждаемого материала (объёмный метод). Определённый объём осаждаемого материал загружался в тигель и при полном испарении на подложке образовывался слой конденсата необходимой толщины.

Скоростной метод контроля толщины (при магнетронном напылении) осаждаемого покрытия является аналогом объёмного метода. При заданном режиме, зная скорость напыления, можно рассчитать время, при котором получается покрытие нужной толщины.

Главными преимуществами таких методов, является отсутствие необходимости дополнительной подготовки исследуемого образца, а также нет необходимости в дополнительных контрольно-измерительных приборах.

К недостаткам данных методов можно отнести необходимость в предварительной калибровке при смене условий и режима напыления, а также вероятность ошибки при осаждении сверхтонких плёнок.

## 2.2 Формирование островковой структуры металлических плёнок

В настоящей работе островковые покрытия получались с помощью двух разных методов. Первый метод «тонкой заслонки» заключается в формировании покрытий с градиентом эффективной толщины, когда формирование островкового покрытия происходит в процессе осаждения напыляемого материала при малых скоростях при условии, что в момент осаждения реализуется островковый механизм роста [2. 7–9, 86, 87]. Второй метод – это метод вакуумного отжига, когда формирование островкового покрытия происходит посредством структурной грануляции «сплошной» сверхтонкой плёнки в результате коагуляции («сворачивания») материала плёнки при термоактивированной поверхностной диффузии. [88–102]. Термин «сплошная плёнка» предполагает, что плёнка после осаждения не подвергалась дополнительной обработке. Очевидно, что в зависимости от механизмов роста плёнки, параметров и режима получения, типа подложки структура изначальной плёнки может быть неоднородной [103, 104]. Таким образом, первый способ представляет собой концепцию формирования мезо- и наноструктур «снизу-вверх», а второй способ реализует концепцию «сверху-вниз». Так как оба эти способа реализуются посредством

механизма термоактивированной поверхностной диффузии, следовательно, они могут применяться как самостоятельно, так и совместно.

Синтез nanoостровковых плёнок методом термоактивированной грануляции ТАГ (отжига сплошных сверхтонких плёнок) происходит в два этапа. Первый этап – напыление сверхтонкой металлической плёнки, второй этап – отжиг полученной плёнки при заданном режиме. В данной работе отжиг плёнок осуществлялся и в вакууме, и на воздухе. При отжиге в вакууме использовались резистивные нагреватели закрытого типа при температуре до 750 К. При отжиге на воздухе использовалась серийная печь Nobertherm В130 (Германия) при температуре до 1250 К.

Метод «тонкой заслонки» позволяет не только получать nanoостровковые покрытия, но и даёт возможность исследовать плёнки разной толщины, полученные при одном технологическом процессе. На рис. 2.2 показана схема метода «тонкой заслонки».

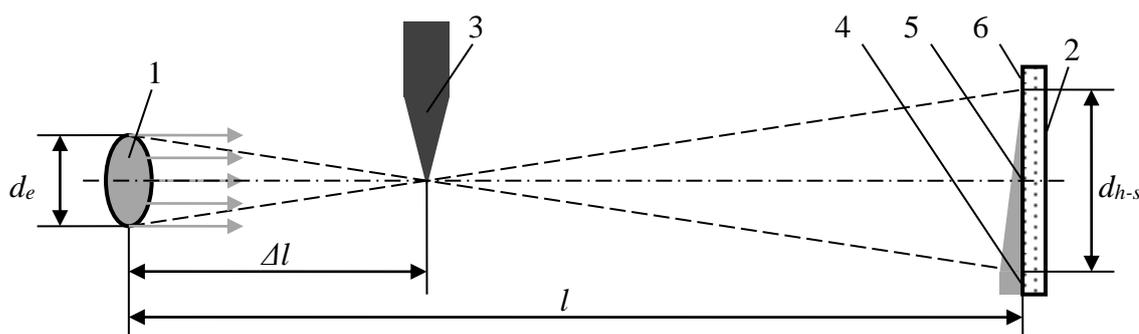


Рис. 2.2 – Метод «тонкой заслонки»: 1 – испаритель; 2 – подложка; 3 - «тонкая» заслонка; 4 - зона с максимальной эффективной толщиной покрытия; 5 - зона геометрической «полутени»; 6 - зона чистой подложки.

Суть данного метода заключается в следующем: между испарителем 1 и подложкой 2 помещается «тонкая заслонка» 3 с микрометрически заостренным краем. В силу того, что испаритель не точечный на подложке образуется неоднородное по эффективной толщине покрытие, в котором можно выделить три зоны: зона чистой подложки 6, зона с максимальной эффективной толщиной покрытия 4, а между ними зона геометрической «полутени» 5. Зона «полутени» является главным предметом исследования, так как представляет собой «клин» т.е. монотонно спадающее по эффективной толщине покрытие имеющее, как сплошную, так и островковую структуру.

Благодаря данной методике синтеза покрытий есть возможность исследовать свойства разных по толщине и структуре участков плёнки, а также проводить сравнительный анализ свойств осаждённого покрытия, полученного в одном технологическом процессе при абсолютно одинаковых условиях.

Анализ распределения эффективной толщины  $h_{eff}$  в области «полутени» может быть выполнен на основании геометрических преобразований исходя из сути метода «тонкой заслонки» (рис. 2.3).

Примем допущение, что испаритель имеет ровную круглую поверхность и каждая точка данной поверхности испаряет равное количество вещества в единицу времени. При этом атомы испаряемого вещества летят во все стороны над испарителем с одинаковой вероятностью (например, цилиндрический тигель с круглым открытым торцом). Если между таким тиглем и подложкой поместить заслонку с ровным краем, то для разных точек на поверхности подложки край заслонки будет отсекал различные сегменты на поверхности испарителя.

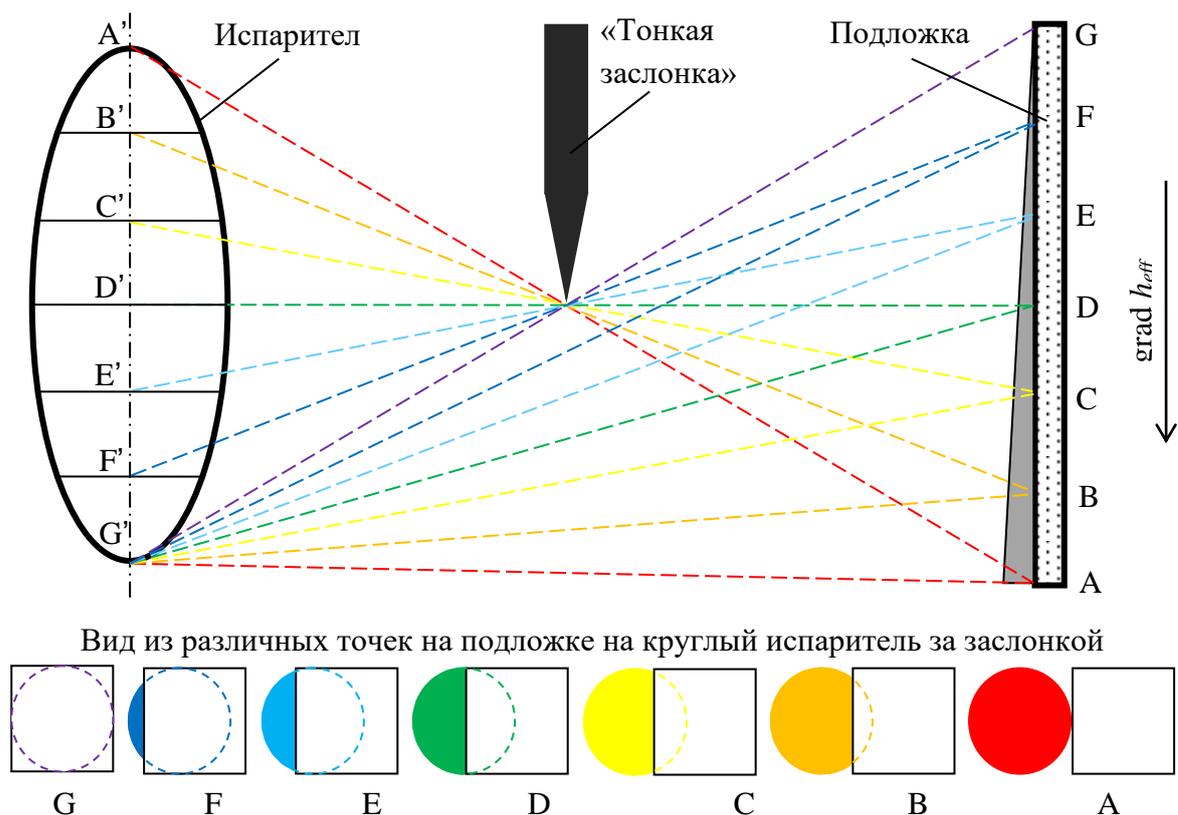


Рис. 2.3. К выводу распределения напыляемого материала на подложке в методе «тонкой заслонки» с круглым испарителем.

Исходя из принятого ранее допущения можно предположить, что количество осаждаемого материала в данной точке будет пропорционально площади видимого сегмента на поверхности испарителя. Поскольку расстояние от испарителя до подложки как правило много больше диаметра самого испарителя, то изменением расстояния от точки на поверхности подложки до разных точек на поверхности испарителя можно пренебречь.

Высота сегмента круга  $h_s$  связана с шагом Step вдоль градиента  $h_{eff}$  соотношением:

$$h_s = \frac{\text{Step} \cdot \Delta l}{(l - \Delta l)} \quad (2.2)$$

где  $l$  – расстояние от тигля до подложки,  $\Delta l$  – расстояние от тигля до заслонки.

С другой стороны, высота сегмента связана с углом  $\alpha$ , на который опирается дуга окружности сегмента, соотношением:

$$h_s = R \left( 1 - \cos \frac{\alpha}{2} \right) \quad (2.3)$$

где  $R$  – радиус круга (испарителя).

Соответственно эффективная толщина в точке, будет пропорциональна площади отсекаемого сегмента:

$$h_{eff} \sim S = \frac{R^2}{2} (\alpha - \sin \alpha) \quad (2.4)$$

Таким образом подставляя (2.2) в (2.3) выражаем  $\alpha$  и, подставляя полученное выражение в (2.4) получаем зависимость  $h_{eff}(\text{Step})$ . При этом коэффициент пропорциональности подбирается таким образом, чтоб в точке максимума расчётная толщина совпадала с экспериментальной.

На рисунке 2.4. показан профиль распределения эффективной толщины плёнки  $h_{eff}(\text{Step})$  вдоль градиента в области «полутени», полученный на основании формулы (2.4). Видно, что профиль имеет вытянутую s-образную форму, при этом в центральной части профиля (примерно 50% от всей ширины «полутени») изменение  $h_{eff}(\text{Step})$  близко к линейному.

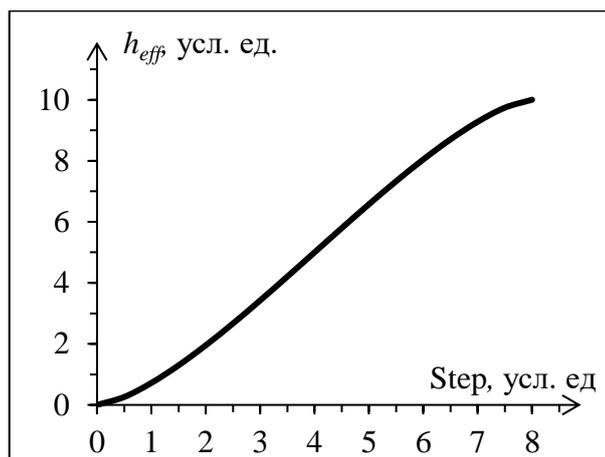


Рис. 2.4. Изменение эффективной толщины  $h_{eff}$  плёнки вдоль градиента в области «полутени», расчёт на основании уравнения (2.4).

### 2.3 Исследования поверхностной морфологии сверхтонких и наноструктурных металлических плёнок

Исследование морфологии поверхности получаемых сверхтонких и наноструктурных металлических плёнок в данной работе проводилось методами микроскопии. Были использованы атомно-силовой микроскоп NTEGRA Prima фирмы NT-MDT и растровый (сканирующий) электронный микроскоп РЭМ-106 фирмы SELMI [105].

АСМ-система NTEGRA Prima выполняет сканирование 3D-рельефа поверхности с помощью кантилевера, изготовленного из монокристалла кремния, отклонения кантилевера фиксируются с помощью оптической системы. Установка имеет возможность исследования поверхности образцов в контактном и «полуконтактном» режимах [106].

Основным преимуществом АСМ-метода исследования морфологии поверхности образцов является возможность получения изображения поверхности в 3D формате и как следствие исследование поперечного профиля. Главный недостаток данного метода состоит в невозможности отличить материал подложки от материала плёнки (невозможно отличить шероховатую плёнку от островковой).

Растровый электронный микроскоп РЭМ-106 фирмы SELMI (метод растровой (сканирующей) электронной микроскопии) выполняет сканирование рельефа поверхности с помощью сфокусированного электронного пучка [105]. Данный

микроскоп оснащён термоэмиссионной катодной системой. В нём предусмотрена возможность исследования диэлектрических образцов в режиме «низкого» вакуума (данный режим применяется для исключения накопления поверхностного заряда при исследовании диэлектрических образцов). Различные режимы детектирования сигнала в обратно-рассеянных и вторичных электронах позволяют получить высокую контрастность поверхности исследуемого образца по атомному номеру и по рельефу, соответственно. Главным преимуществом данного метода является высокая разрешающая способность, благодаря контрасту по атомному номеру и по рельефу представляется возможным определения структуры плёнки на фоне подложки. Существенным недостатком данного метода является невозможность исследования поперечного профиля, ввиду того что данным методом можно получать только 2D снимки поверхности.

#### 2.4 Способы обработки графической информации и статистический анализ полученных данных

Для исследования морфологии поверхности сверхтонких и островковых металлических плёнок необходимо производить анализ и обработку 2D и 3D изображений, полученных методами АСМ и РЭМ.

В данной работе графическая обработка 2D изображений производилась с помощью стандартных программ, входящих в комплект АСМ и РЭМ оборудования (Nova Pх 3.4, IA 9 и т.д.). Также использовались специализированные программные пакеты (ImageJ) и графические редакторы (графическое приложение Office, Phoshop, Corel). При графической обработке и анализе 2D изображений были получены следующие данные о структуре морфологии поверхности образцов: количество островков на единицу площади (поверхностная концентрация островков), распределения островков по размерам, степень заполняемости подложки, неравномерность распределения островков вдоль выделенных на поверхности направлений, планарная проекция формы островка, образование каналов, перколяционная структура и т.д.

При графической обработке 3D-изображений, полученных при АСМ-исследовании морфологии поверхности образцов, использовались стандартные программы, поставляемые с оборудованием для исследования сверхтонких и островковых покрытий. При обработке и анализе 3D изображений были получены следующие данные: пространственная форма, профиль сечения и аспектное отношение

островка, оценивалась степень шероховатости исследуемой поверхности, оценивалась общая пространственная структура поверхности.

Для анализа морфологии поверхности при аппроксимации экспериментальных данных в работе были использованы некоторые функции распределения островков по размерам  $N(d)$ . Из результатов эксперимента видно, что вид распределения островков по размерам может быть, как симметричным (нормальное распределение Гаусса), так и иметь асимметрию смещения максимума распределения в сторону меньших или больших значений аргумента (распределение Лившица–Слёзова, Релея, логарифмическое Гауссово и т.д.).

В общем случае конкретный вид функции распределения в общем виде может быть описан полиномом степени  $n$ .

Нормальное распределение Гаусса или симметричное распределение островков по размерам (рис. 2.5) имеет вид [107]:

$$N(d) = \frac{C}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.5)$$

где  $d$  – диаметр островка,  $d_0$  – наиболее вероятный размер островка (математическое ожидание),  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение ( $\sigma^2$  – дисперсия),  $C$  – согласующая константа.

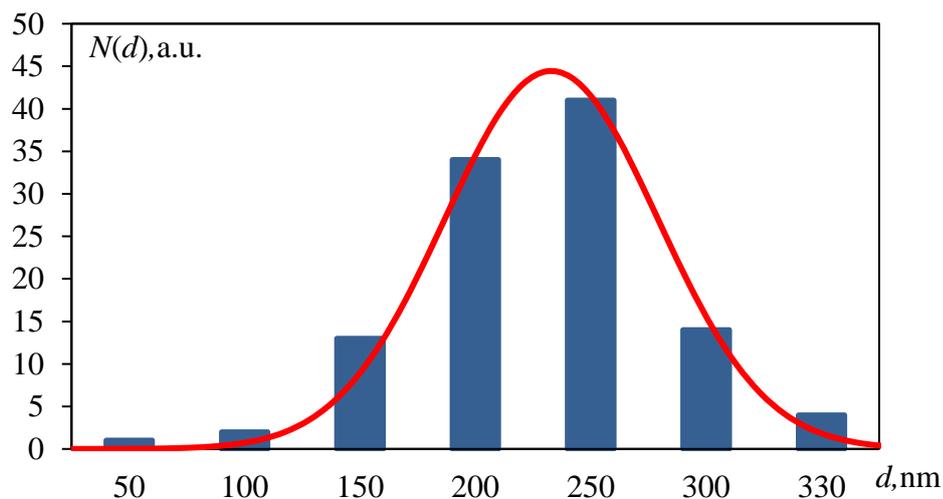


Рис. 2.5. Аппроксимация распределения островков по размерам нормальным распределением Гаусса.

В случае если положение максимума распределения островков по размерам смещено в область меньших размеров, т.е. асимметрично в левую сторону, то такое распределение аппроксимируется логарифмическим Гауссовым распределением (рис. 2.6) [108]:

$$N(d) = \frac{C}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{[\ln(d) - \ln(d_0)]^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.6)$$

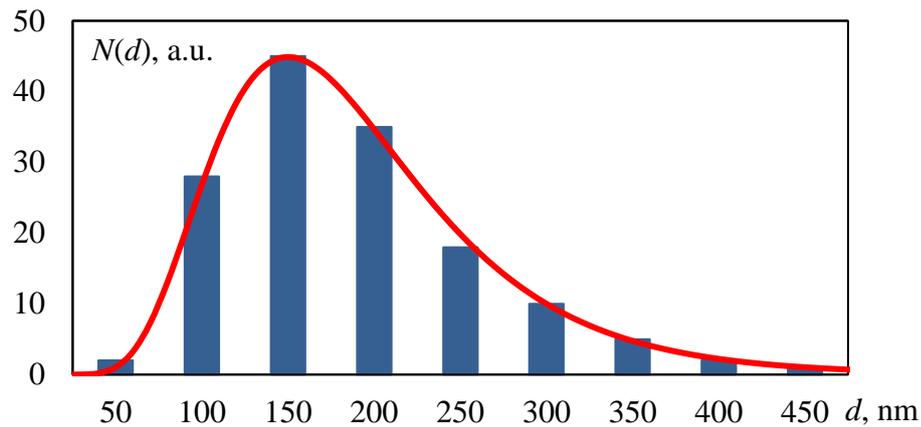


Рис. 2.6. Аппроксимация распределения островков по размерам логарифмическим Гауссовым распределением.

Распределение островков по размерам с асимметрией в левую сторону также может быть аппроксимировано распределением Релея (рис. 2.7) [109]:

$$N(d) = C \cdot \frac{d}{d_0^2} \cdot \exp\left[-\frac{d^2}{2d_0^2}\right], \quad (2.7)$$

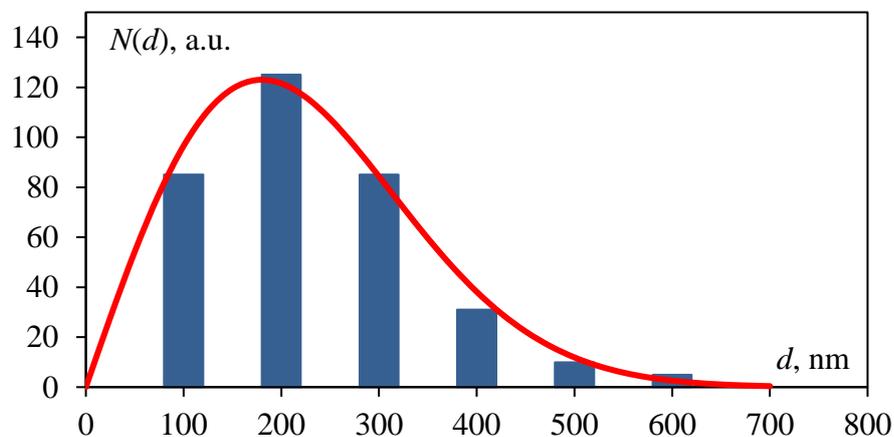


Рис. 2.7. Аппроксимация распределения островков по размерам распределением Рэлея.

В случае если положение максимума распределения островков по размерам смещено в область больших размеров, т.е. ассиметрично в правую сторону, то такое распределение аппроксимируется распределением Лифшица–Слэзова (рис. 2.8) [110]:

$$N(d) = \frac{4N_0}{d_0} \cdot P(u), \quad (2.8)$$

где  $N_0$  – концентрация островков,  $u = \frac{d}{d_0}$ ;

$$P(u) = \begin{cases} \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \cdot \frac{u^2 \cdot \exp[-1/(1-u \cdot 2/3)]}{(u+3)^{7/3} \cdot (3/2-u)^{11/3}}, & u < 3/2 \\ 0, & u \geq 3/2 \end{cases} \quad (2.9)$$

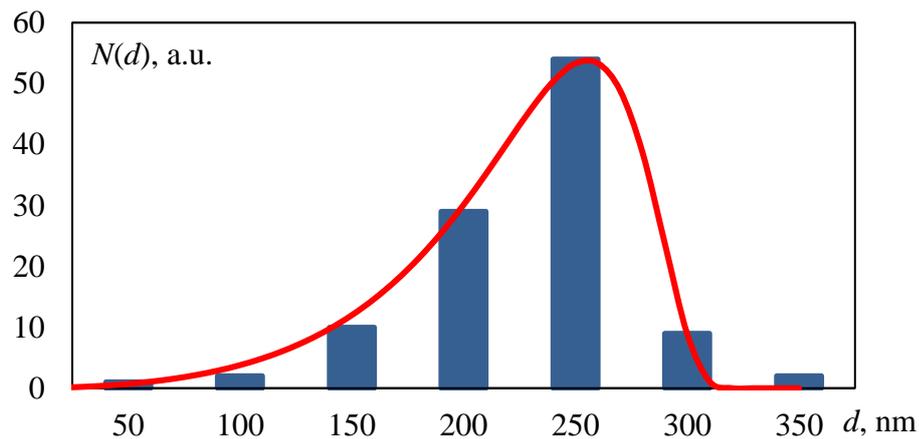


Рис. 2.8. Аппроксимация распределения островков по размерам распределением Лифшица-Слэзова.

Аппроксимация распределения островков по размерам полиномом степени  $n$  подразумевает нахождение кривой вида [111]:

$$N(d) = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 + \dots + a_n d^n, \quad (2.10)$$

где коэффициенты  $a_n$  подбираются таким образом, чтоб кривая (2.10) максимально хорошо описывала экспериментальное распределение (метод наименьших квадратов, метод средних квадратов и т.д.). Пример аппроксимации распределения островков полиномом степени  $n = 6$  показан на рис. 2.9

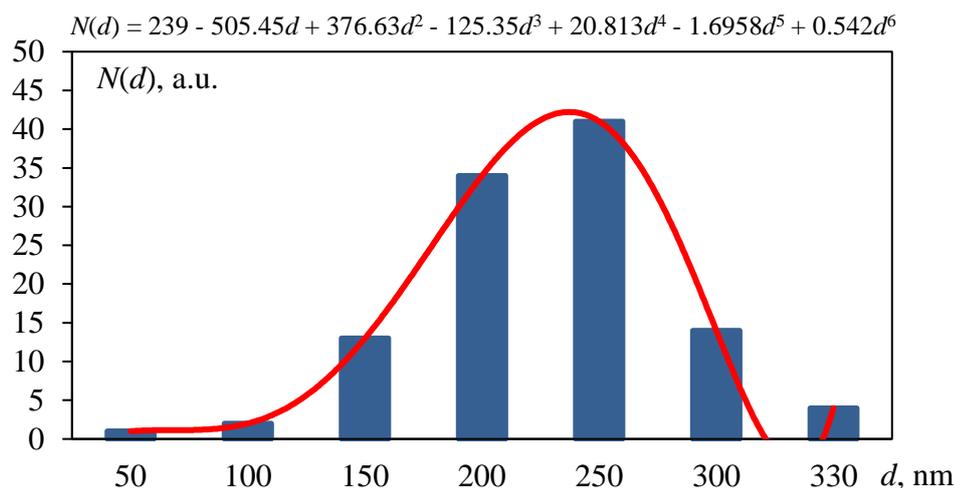


Рис. 2.9. Аппроксимация распределения островков по размерам полиномом степени  $n = 6$  (уравнение полинома приведено над графиком).

## 2.5 Исследование изменения электропроводности сверхтонких плёнок вблизи порога перколяции

Для того чтобы в процессе эксперимента исключить вероятность влияния воздуха на исследуемые образцы, исследование изменения электропроводности наноструктурных металлических плёнок вблизи порога перколяции проводилось непосредственно при их конденсации в вакууме (метод *in-situ*).

Образец для исследования помещался на подготовленную непроводящую (фторопластовую) платформу 1 с прижимными проводящими посеребрёнными зондами 3 (рис. 2.10а). Для того чтобы плёнка напылялась с заданными линейными размерами  $s$ , но при этом чтоб не происходило закорачивания подводящих контактов и прижимных зондов, образец сверху накрывался «экраном» с апертурным окном 2 (отверстие-диафрагма с четко заданными размерами 10x10 мм) Такая диафрагма необходима для формирования чёткой геометрии напыляемой плёнки. Исследование изменения электропроводности тонких плёнок вблизи порога перколяции осуществлялось при постоянном напряжении по классической двузондовой схеме.

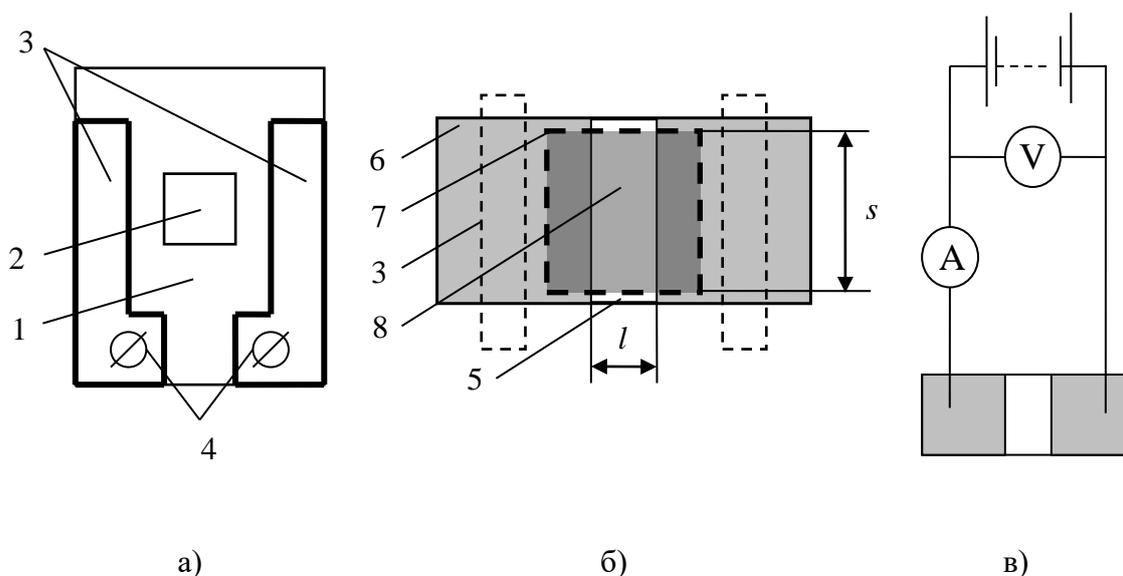


Рис. 2.10. Двухзондовая схема для исследования изменения электропроводности тонких металлических плёнок вблизи порога перколяции: а – схема измерительной головки, б – схема размещения образца, в – электрическая схема подключения

На рисунке 2.10б показана схема размещения исследуемого образца. Перед началом эксперимента исследуемый образец предварительно подготавливался, для этого на подложку 5 наносилась «толстая» серебрянная плёнка (контактная металлизация), затем образец в области металлизации фиксировался с помощью зажимов зондов 3 на измерительной головке напротив апертурного окна (на рисунке это контур 7). Затем измерительная головка с образцом подключалась к электрической схеме измерения проводимости (рис. 2.10в). Данная схема состоит из источника питания (Б5-44А) и двух универсальных вольтметров (В7-21А), включённых в режиме измерения постоянного тока и напряжения, соответственно. При вакуумном напылении через апертурное окно 8 металл попадал на образец, таким образом формируя тонкую плёнку. Такая плёнка имеет чётко заданную ширину  $s$  и длину  $l$ . Данный метод даёт возможность как исследовать изменения проводящих свойств плёнки, так и осуществлять контроль толщины получаемого покрытия.

## 2.6 Исследование оптических свойств сверхтонких плёнок вблизи порога перколяции

Для исследования оптических свойств сверхтонких металлических плёнок вблизи порога перколяции, а именно исследования спектральных зависимостей

коэффициента пропускания образцов тонких плёнок, в работе использовался автоматизированный спектрофотометр КФК-3.

Принцип работы спектрофотометра основан на сравнении двух световых потоков  $\Phi_0$  и  $\Phi$ , где  $\Phi_0$  – световой поток, падающий на исследуемый образец, а  $\Phi$  – световой поток, прошедший через исследуемый образец.

Световые потоки  $\Phi_0$  и  $\Phi$  детектируются фотодатчиком и преобразуются в электрические сигналы  $U_0$  и  $U$  ( $U_0 \geq U$ ), соответственно. Сигналы фотодатчика преобразуются АЦП (EDAQ24 24-bit) в цифровой сигнал и обрабатываются на компьютере. Результат обработки представляет собой зависимость интенсивности сигнала (в Вольтах) от длины волны. Искомый коэффициент пропускания  $T$  исследуемого образца определяется из уравнения:

$$T \approx \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{U - U_d}{U_0 - U_d}, \quad (2.11)$$

где  $U_d$  – сигнал фотоприёмника при отсутствии светового потока (уровень темнового шума).

Спектральный диапазон исследований спектрофотометра КФК-3 находится в диапазоне от 400 до 985 нм. Спектральное разрешение монохроматора не более 0,9 нм при ширине выходной щели монохроматора 0,1 мм.

В качестве диспергирующего элемента в КФК-3 используется дифракционная решётка (1200 штрихов/мм), источником излучения – галогенная лампа КГМ 12-10, фотоприёмник – фотодиод ФД-288Б.

Для исследования оптических свойств металлических плёнок вблизи порога перколяции полученных с помощью метода «тонкой заслонки», в разных участках плёнки (с разной эффективной толщиной) был изготовлен двухкоординатный столик для спектрофотометра КФК-3. На рисунке 2.11 представлена схема данного столика.

Столик собран на платформе 1 и представлял собой систему позиционирования в плоскости по двум координатам. На станине 2 с помощью крепления «ласточкин хвост» располагается система подвижек 3, которая управляется двумя винтами 4 с червячной передачей. Подвижки имеют миллиметровую шкалу с нониусом 0,1 мм, что увеличивает точность позиционирования столика. Для размещения образцов, на платформу 5 закреплённую на системе позиционирования крепился держатель 6. С помощью зажима 7 образцы плёнок фиксировались на держателе относительно апертурного окна 8.

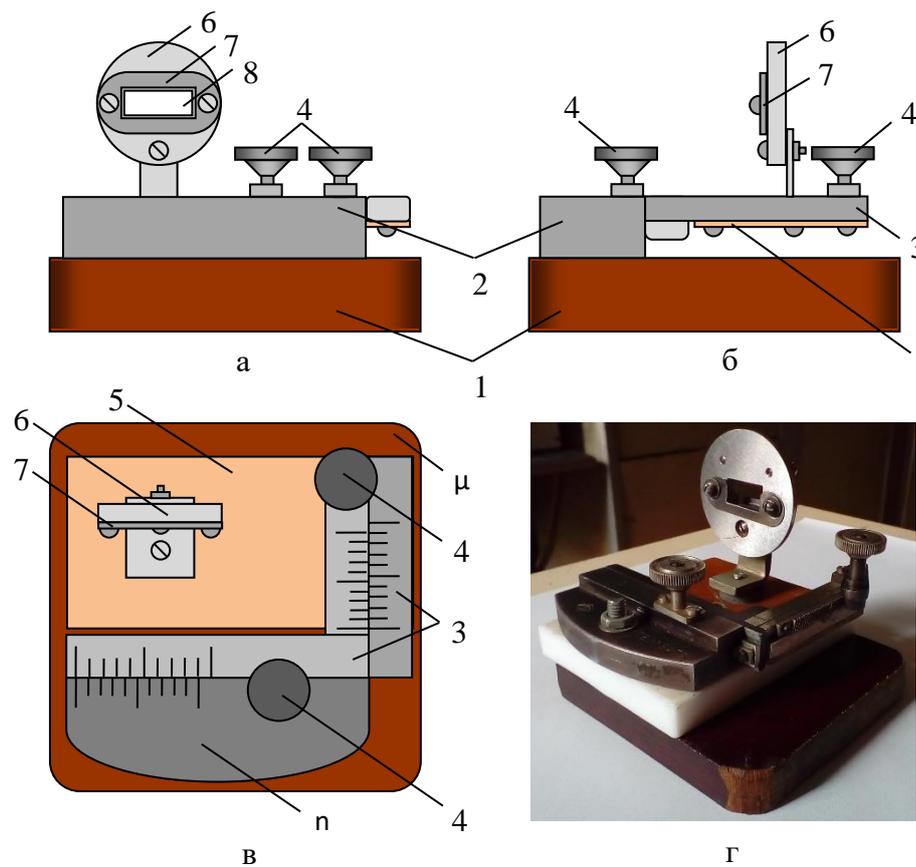


Рис. 2.11. Схема конструкции двухкоординатного предметного столика с системой позиционирования образца для спектрофотометра КФК-3: виды спереди (а), сбоку (б), сверху (в), общий вид (г).

Благодаря использованию данного столика, в процессе эксперимента была возможность смещать образец исследуемой плёнки перпендикулярно к направлению распространения светового пучка, что дало возможность исследовать плёнку в разных участках зоны полутени (т.е. в участках с разной эффективной толщиной). Одновременно возможно позиционировать поверхность исследуемого образца вдоль распространения луча. Это позволяет в зависимости от задач либо получить на поверхности образца чёткое изображение выходной щели монохроматора для проведения исследования в узкой области, либо добиться расфокусирования пучка для интегрального анализа большого участка плёнки.

## 2.7 Исследование каталитических свойств сверхтонких плёнок вблизи порога перколяции

Для исследования каталитических свойств тонких плёнок Pt и Pd применялось экспериментальное оборудование, собранное на базе дополнительного первичного реактора для монопольного масспектрометра MX7304A.

Для получения радикалов использовался безэлектродный высокочастотный разряд, который образовывался в разрядной трубке DT (рис. 2.12) с исходной газовой смесью ( $H_2+H_2O$ ) с помощью высокочастотного генератора ГВЧ (рабочая частота 13.6 МГц, мощность 20, 40 и 70 Вт) и ёмкостной ячейки на трубке. Разрядная трубка имеет внешний заземлённый металлический экран. Перенос радикалов к образцу осуществлялся посредством термодиффузии.

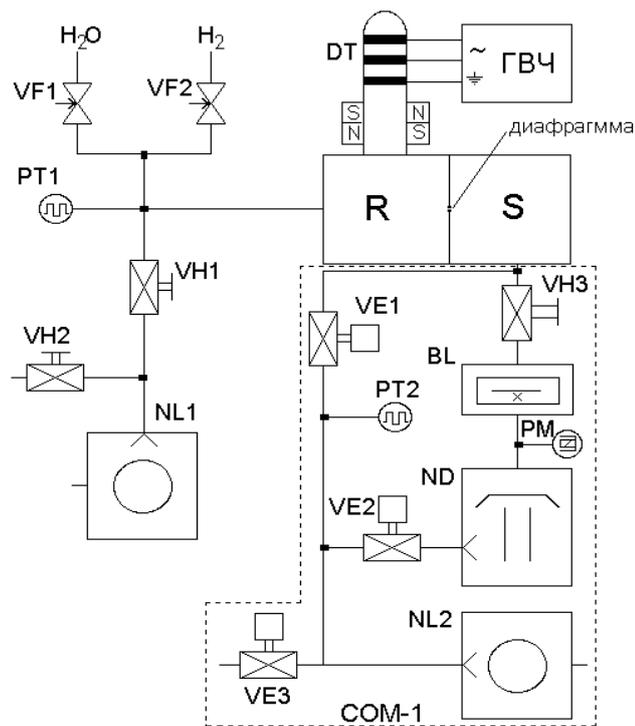
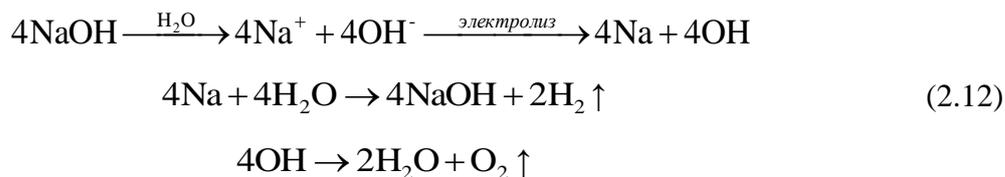


Рис. 2.12. Схема масспектрометра (S) с первичным реактором (R), вакуумной системой (COM-1) и газовым разрядником (DT).

Исходная газовая смесь для образования радикалов состоит из молекулярного водорода ( $H_2$ ) и паров воды ( $H_2O$ ). Молекулярный водород получался путём электролиза водного раствора (20%) гидроксида натрия ( $NaOH$ ). Реакция получения молекулярного водорода может быть записана в виде:



Следовательно, на катоде выделяется молекулярный водород, а на аноде – кислород. Натриевая щёлочь выступает в качестве своеобразного промежуточного катализатора, так как она хоть и вступает в реакцию, но всё же полностью возобновляется после электролиза. Получаемый таким образом молекулярный водород совместно с парами воды из раствора подавался через дозатор к патрубку на газоразрядной трубке.

Для исследования процессов радикало-рекомбинационного гетерогенного нанокатализа был разработан метод определения каталитической активности наноструктурированных и наноостровковых покрытий с помощью рекомбинационного датчика [6, 112] (рис. 2.13). В данном методе атомарный водород, образующийся в газоразрядной трубке 1, поступал по фторопластовому атомоводу 2 к рекомбинационному датчику 3. В качестве рекомбинационного датчика выступал серийный термопарный манометрический преобразователь ПМТ-2, в котором концентрация свободных радикалов определялась каллориметрическим методом. В качестве каллориметрического элемента выступала платиновая нить, которая нагревалась за счёт энергии экзотермической реакции рекомбинации радикалов.

Для того что бы определить «нулевой» сигнал контрольного датчика была использована схема с двумя идентичными датчиками ПМТ-2. «Нулевой» датчик 4 располагался вдалеке от реакционной камеры и дополнительно имел на входе медный катализатор 5 для предотвращения попадания свободных радикалов. Оба датчика настраивались на одинаковые показания при отсутствии радикалов. Полезный сигнал определялся, как разница сигналов контрольного и «нулевого» датчиков. Исследуемый образец катализатора 6 располагался непосредственно на пути прохождения потока свободных радикалов с газом носителем на выходе из атомовода 2. Таким образом, в эксперименте определялась концентрация свободных радикалов, которые не прорекомбинировали на исследуемом катализаторе.

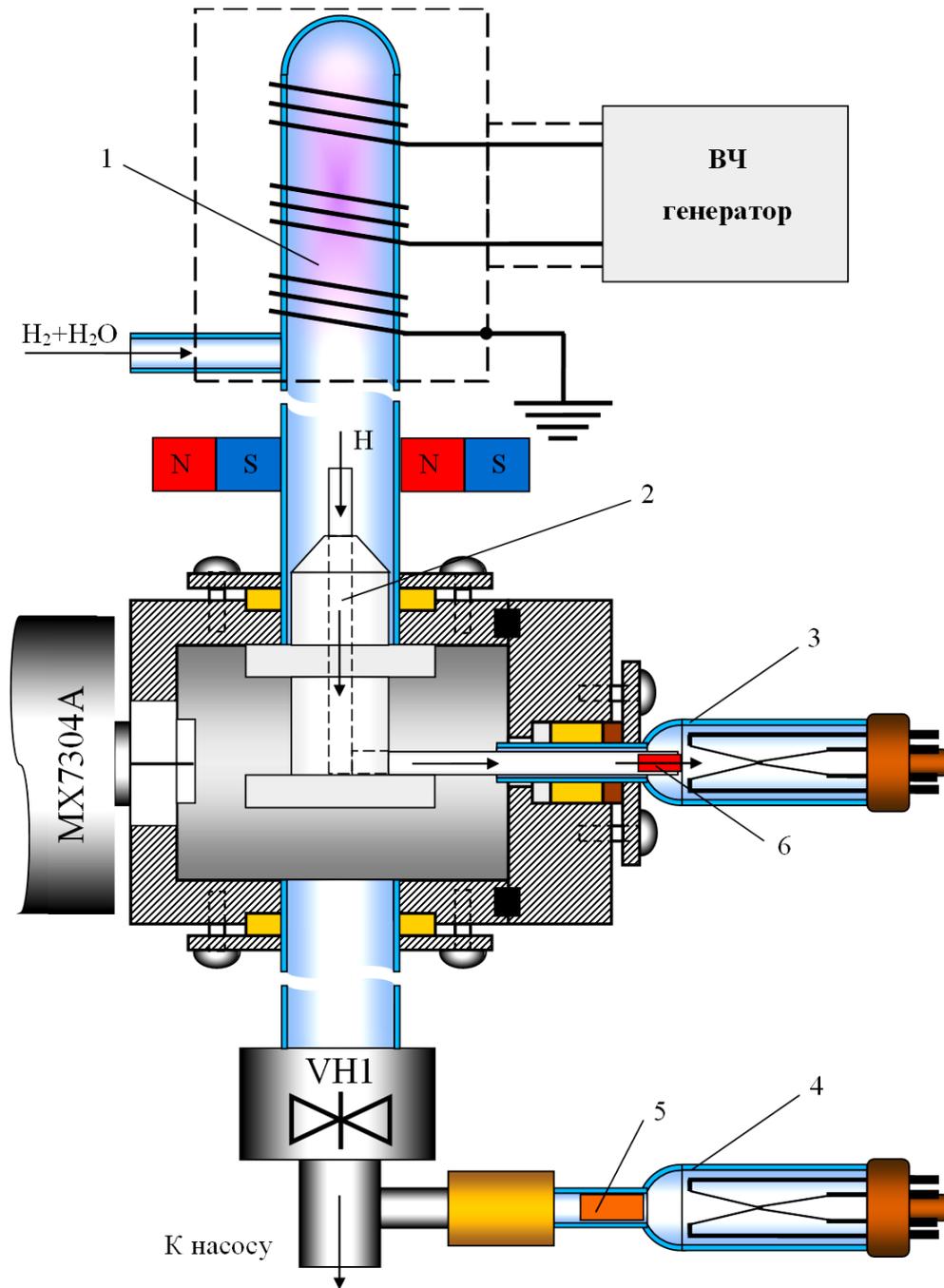


Рис. 2.13. Оборудование для исследования гетерогенного катализа с помощью рекомбинационного датчика.

## 2.8 Каталитический синтез углеродных нанотрубок

В данной работе синтез углеродных нанотрубок осуществлялся с помощью специализированного экспериментального оборудования, пиролизического автоматизированного комплекса CVDomna III+, методом химического осаждения из паровой фазы (CVD). В данном реакторе газообразный источник углерода ( $C_2H_5OH$ )

сначала окислялся до монооксида углерода CO, который затем разлагался на Ni-катализаторе, образуя при этом атомарный углерод. В зону реактора исследуемый образец помещался с помощью специализированного теплоизолированного столика. Контроль термодинамических параметров (температуры, давления) осуществлялся автоматически с помощью систем обратной связи. Изменение давления в реакционной камере осуществлялось за счёт изменения потоков газов, подаваемых в камеру. Нагрев камеры осуществлялся с помощью резистивного нихромового нагревателя. Максимальная температура нагрева реакционной камеры составляла 1150°C, максимальная скорость нагрева – 150°C/мин. Охлаждение реактора происходило естественным способом.

### Краткие выводы

В настоящей работе для синтеза сверхтонких и наноструктурных металлических плёнок, а также исследования влияния прямого и обратного перколяционного перехода на структурные, электрические, оптические, плазмонные и каталитические свойства этих плёнок использовались как современные образцы отечественного и зарубежного экспериментального технологического и аналитического оборудования, так и применялись оригинальные авторские методики и оборудование для их реализации.

В частности, для синтеза образцов применялись современные вакуумные методы напыления сверхтонких плёнок (магнетронное, термическое), методы термической обработки, в том числе вакуумной, ионно-плазменные технологии, технологии CVD-синтеза углеродных наноматериалов, а также вспомогательные методы предварительной подготовки, контроля параметров и качества образцов.

При исследовании свойств полученных образцов использовались оптические интерференционные и спектрофотометрические методы, методы атомно-силовой и растровой микроскопии, контактные методы исследования электрофизических свойств. В работе применялись аналоговые и цифровые системы автоматизации эксперимента и обработки данных.

Благодаря использованию оригинальных авторских методов синтеза и исследования свойств сверхтонких и наноструктурных плёнок были получены принципиально новые научные результаты, позволяющие изучить особенности влияния размерных факторов на особенности прямого и обратного перколяционного перехода в тонких плёнках, а также провести сравнительный анализ изменения свойств тонких плёнок в окрестности порога перколяции.

## Глава 3

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПРИ ПРЯМОМ И ОБРАТНОМ ПЕРКОЛЯЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ

3.1 Изменение структуры сверхтонких плёнок при прямом перколяционном переходе. Концентрационный переход.

Изменение свойств тонких металлических плёнок при прямом перколяционном переходе обусловлено в первую очередь особенностями структуры этих плёнок в окрестности фазового перехода II рода. В числе таких особенностей можно выделить размерный фактор эффективной толщины, определяемый как объём металла, осаждённого на единичной поверхности подложки. В частности, эффективная толщина плёнки определяет степень заполнения поверхности подложки, размерность и размер nanoобразований, процесс формирования перколяционных каналов проводимости и т.д.

Использование авторской методики, описанной в пункте 2.2, позволяет получать на одном образце в едином технологическом процессе покрытие с градиентом эффективной толщины вдоль выбранного направления, что даёт возможность проводить комплексные исследования влияния размерных факторов на физические свойства сверхтонких покрытий в окрестности порога перколяции. В данном эксперименте эффективная толщина покрытия изменялась вдоль градиента от нулевой толщины (чистая подложка) до 5 нм («толстый» участок). На рис. 3.1 показаны РЭМ-снимки морфологии различных участков поверхности плёнки золота на подложке гадолиний-галлиевого граната Au/GGG вдоль градиента  $h_{eff}$ .

Рисунки 3.1а, 3.1б и 3.1в демонстрируют последовательные этапы развития островковой структуры покрытия по мере увеличения его эффективной толщины. Так на рис. 3.1а ( $h_{eff}$  стремится к 0 нм) мы можем наблюдать отдельные островки с формой близкой к круглой и размером порядка 20 – 50 нм, отстоящие друг от друга на значительном расстоянии порядка 0.3 – 1 мкм. На рис. 3.1б ( $h_{eff} \approx 1$  нм) так же видны отдельные дискретные островки, однако данные островки имеют больший разброс по размерам (от 5 до 50 нм) и имеют форму отличную от круглой (либо близкую к круглой, либо такую, которая может быть аппроксимирована как система двух или более округлых элементов). На рис. 3.1в ( $h_{eff} \approx 2$  нм) видны крупные дискретные островки неправильной формы, разделённые промежутками до 20 нм.

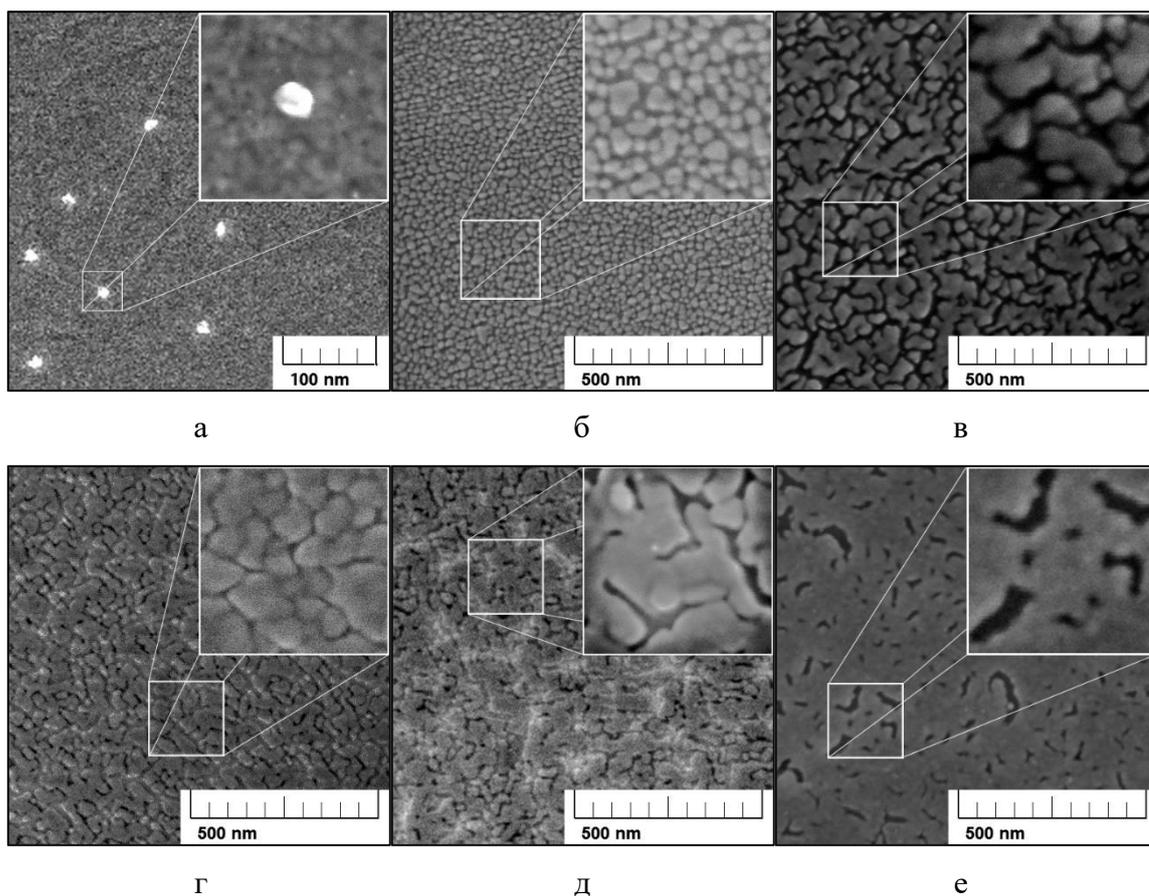


Рис. 3.1. Прямой перколяционный переход в плёнке Au/GGG с градиентом  $h_{eff}$ .  
 $h_{eff} \rightarrow 0$  нм (а);  $h_{eff} = 1$  нм (б);  $h_{eff} = 2$  нм (в);  $h_{eff} = 3$  нм (г);  $h_{eff} = 4$  нм (д);  $h_{eff} = 5$  нм (е).

На рис. 3.1г показана морфология поверхности плёнки Au/GGG на участке с  $h_{eff} \approx 3$  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. 3.1д представлен РЭМ-снимок участка плёнки с эффективной толщиной ( $h_{eff} \approx 4$  нм). Видно, что плёнка на данном участке 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 концентрационный 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. 3.1е), при этом в целом покрытие имеет интегральную сплошность. Снимки на рис. 3.1г, 3.1д и 3.1е наглядно демонстрируют явление прямого перколяционного перехода в структуре покрытия от островкового до сплошного.

Для анализа влияния подложки на особенности прямого перколяционного перехода в сверхтонких плёнках была синтезирована плёнка золота на ситалле Au/SiO<sub>2</sub> с параметрами градиента аналогичными образцу Au/GGG (см. рис. 3.1). На рис. 3.2 представлены результаты РЭМ-исследования морфологии различных участков поверхности плёнки Au/ SiO<sub>2</sub> вдоль градиента  $h_{eff}$ .

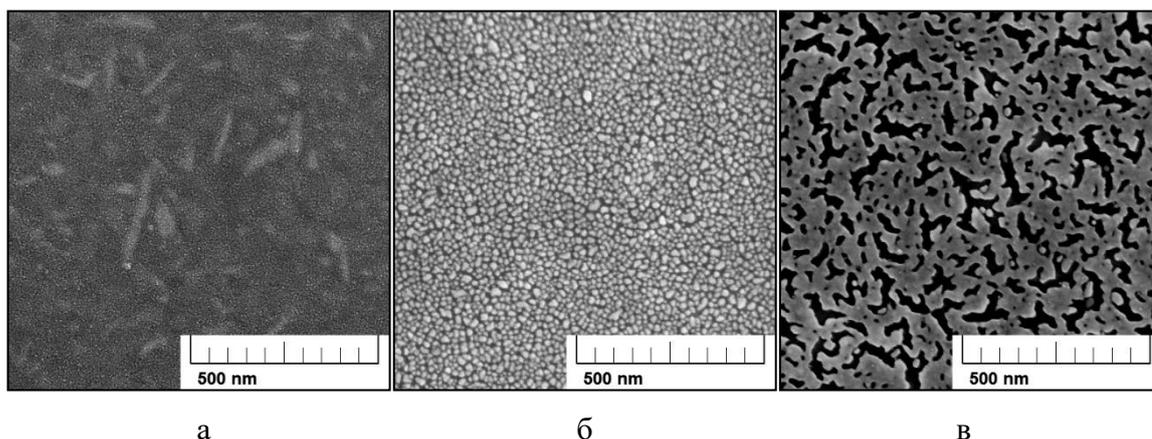


Рис. 3.2. Прямой перколяционный переход в плёнке Au/SiO<sub>2</sub> с градиентом  $h_{eff}$ .

$h_{eff} \rightarrow 0$  нм (а);  $h_{eff} = 1$  нм (б);  $h_{eff} = 5$  нм (в).

Как видно из представленных на рис. 3.2 результатов, тип подложки оказывает влияние на структуру тонкоплёночного покрытия, однако общие закономерности толщинной зависимости перколяционного перехода от дискретной наноостровковой структуры покрытия к «сплошной» плёнке сохраняется. Отличия обусловлены степенью дефектности поверхности подложки, поскольку очевидно, что адсорбция атомов и их поверхностная диффузия при напылении во многом зависят от дефектов на поверхности. Так подложка GGG имеет поверхность, полированную химико-механическим способом, и содержит многочисленные дефекты полировки, подложка SiO<sub>2</sub> имеет «огненную» полировку и практически не имеет дефектов.

Таким образом, при анализе морфологии поверхности плёнки на различных участках вдоль градиента эффективной толщины наглядно показаны процессы прямого (концентрационного) перколяционного перехода в сверхтонкой металлической плёнке. Экспериментально наблюдался переход от наноостровковой структуры на «сверхтонких» участках (ниже порога перколяции) к сплошному покрытию для «толстых» участков покрытия (выше порога перколяции).

Особого внимания заслуживает вопрос о пространственной форме наноостровков полученных методом «тонкой заслонки». Для этого были проведены

АСМ-исследования (SPM-NTEGRA, NT-MDT) морфологии поверхности градиентной nanoостровковой плёнки Au/GGG в области с  $h_{eff} = 1$  нм, т.е. со структурой ниже порога перколяции. На рис. 3.3 представлены АСМ-снимок и 3D-диаграмма рельефа поверхности данной плёнки.

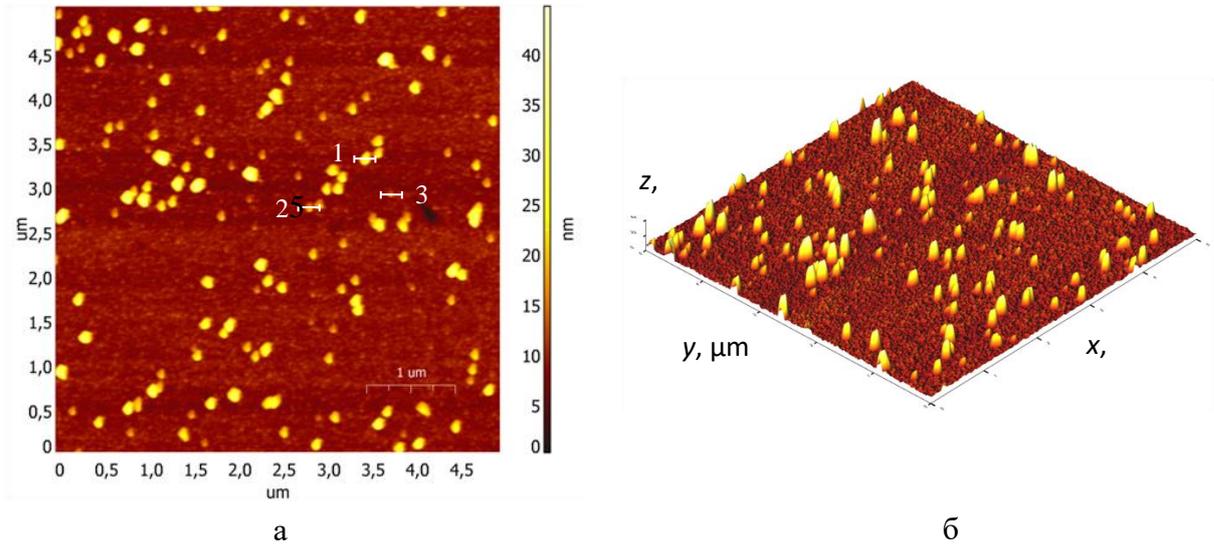


Рис. 3.3. АСМ-снимки (NTEGRA, NT-MDT) рельефа поверхности nanoостровковой плёнки Au/GGG полученной методом «тонкой заслонки» (участок  $h_{eff} = 1$  нм): а – 2D-снимок; б – 3D-диаграмма.

На рис. 3.3а отрезки показаны участки исследования сечений профиля островков. Диаграммы профиля соответствующих сечений представлены на рис. 3.4. Для наглядности и удобства восприятия реальной пространственной формы nanoостровков, масштаб осей выбран одинаковым.

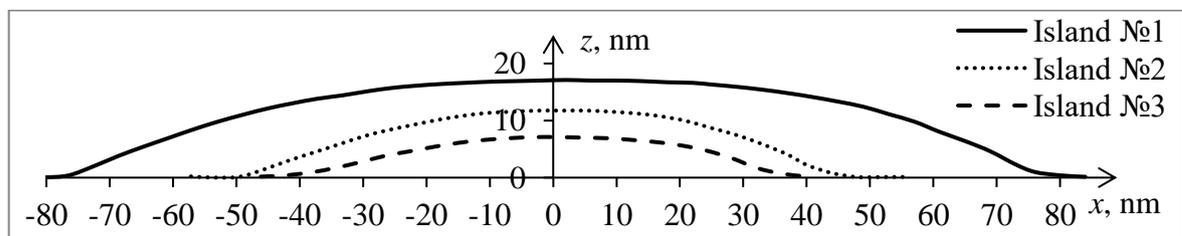


Рис. 3.4. Диаграммы сечений поперечного профиля островков (АСМ, SPM-NTEGRA, NT-MDT)

В таблице 3.1 приведены основные параметры пространственной формы островков, показанных на рис. 3.4. Как видно из представленных данных, форма островков может быть аппроксимирована полуэллипсоидом вращения с аспектным соотношением близким к 0.11 (структура типа «блин»).

Таблица 3.1 – Параметры наноструктур полученных методом исследования сечений (рис. 3.4)

№ островка	Диаметр островка $x$ , нм	Высота островка $z$ , нм	Аспектное соотношение $z / x$	Среднее аспектное соотношение
1	152	17.1	0.11	0.11
2	94	11.7	0.12	
3	76	7.1	0.09	

3.2 Изменение структуры тонких плёнок при обратном перколяционном переходе. Временная динамика термоактивированной грануляции.

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. Напыляемый материал Au с чистотой 98.5%, подложки  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (гадолиний-галлиевый гранат). Напыление происходило на подложки при температуре 100°C. Толщина напылённого слоя  $h_{eff} = 10$  нм.

Грануляция осуществлялась методом изотермического отжига на воздухе при температуре 680°C, в течение 1, 2, 5, 10, 30 и 60 мин соответственно для разных образцов. Результаты РЭМ исследования морфологии поверхности (РЭМ-106, SELMI) показаны на рис. 3.5.

На рис. 3.5а показана морфология поверхности образца, который подвергался отжигу в течении 1 мин. Видно, что в структуре покрытия присутствуют сложные цепочные кластеры, содержащие три и более островков. Наиболее вероятный размер островка 280 нм.

На рис. 3.5б РЭМ-снимок демонстрирует морфологию поверхности образца после ТАГ в течение 2 минут. В структуре островкового покрытия также присутствуют сложные цепочные кластеры, содержащие до трёх островков. Наиболее вероятный размер островка около 290 нм.

Рис. 3.5в демонстрирует структуру морфологии поверхности плёнки, которая гранулировалась в течение 5 минут. На рисунке видно, что сложные цепочные структуры отсутствуют, а присутствуют лишь простые бинарные соединения островков типа гантель. Наиболее вероятный размер островков 265 нм (встречаются единичные крупные островки).

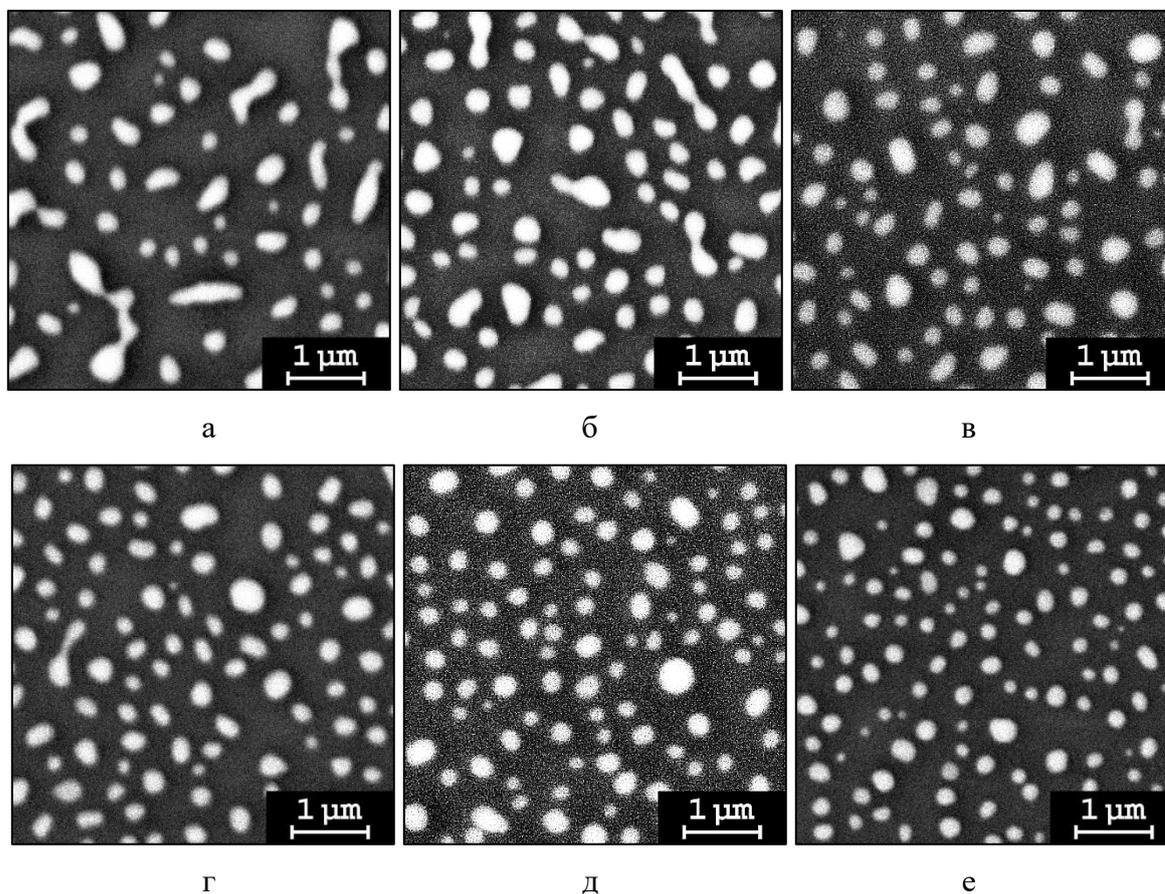


Рис.3.5. Морфология поверхности плёнки Au/GGG ( $h_{eff} = 10$  нм) после ТАГ при  $680^{\circ}\text{C}$ :

а – 1 мин, б – 2 мин, в – 5 мин, г – 10 мин, д – 30 мин, е – 60 мин.

Морфология поверхности образца, который подвергался отжигу в течении 10 мин. показана на рис. 3.5г. Видно также, что кроме одиночных дискретных островков присутствуют бинарные кластеры типа гантель. Наиболее вероятный размер островка 250 нм. На рис. 3.5д,е представлены РЭМ-снимки морфологии поверхности образцов после ТАГ 30 и 60 мин. соответственно. Как видно из рисунков, в структуре покрытия присутствуют лишь одиночные островки. Наиболее вероятный размер островков составляет 225 нм для 30 мин. отжига и 195 нм для одночасового. Очевидно, что с увеличением времени отжига количество крупных островков уменьшается, а мелких – увеличивается.

Результаты анализа статистики распределения островков по размерам (для плёнок рис. 3.5) показаны на рис. 3.6.

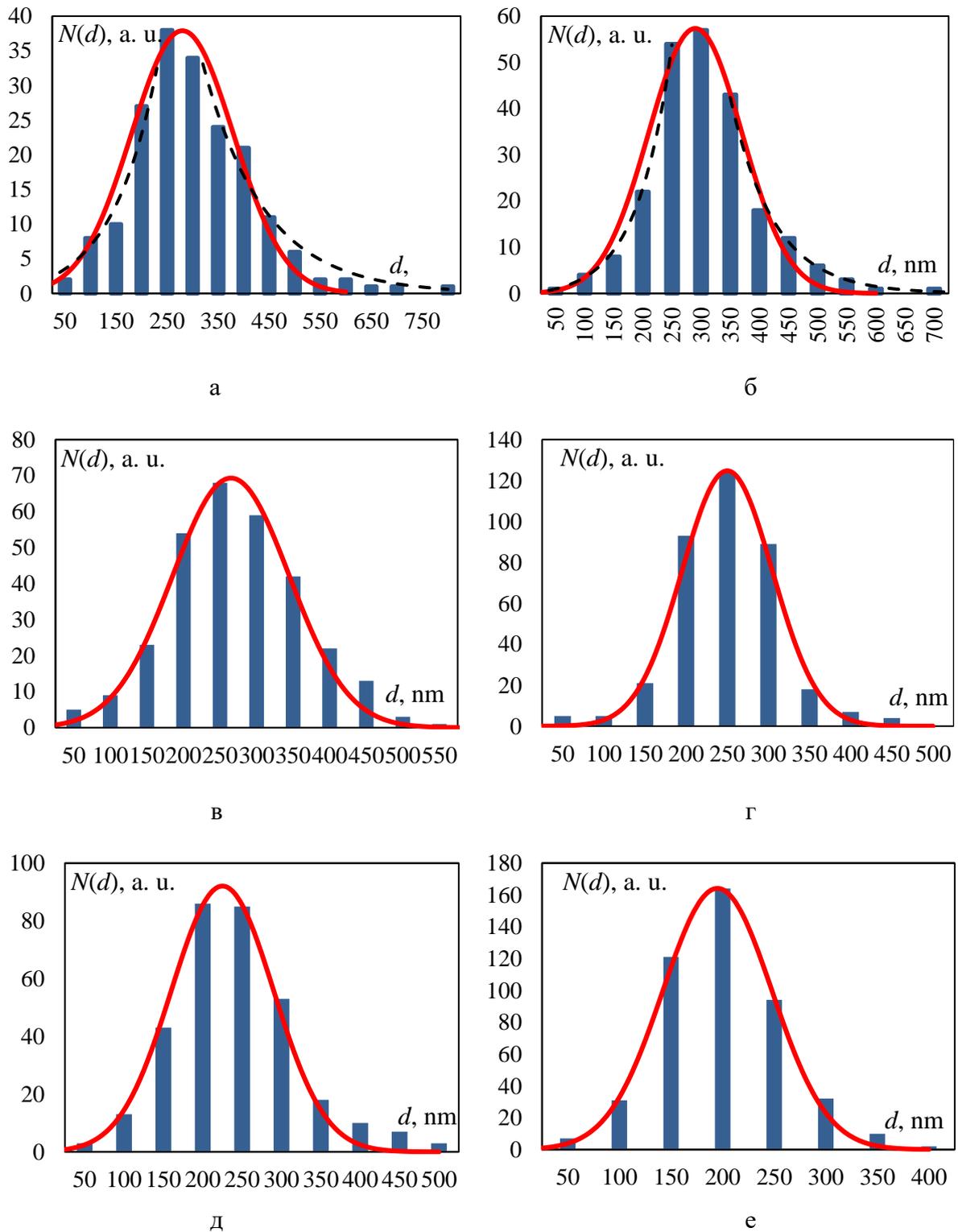


Рис.3.6. Распределение островков по размерам для плёнки Au/GGG ( $h_{eff} = 10$  nm) после ТАГ при 680°C: а – 1 мин, б – 2 мин, в – 5 мин, г – 10 мин, д – 30 мин, е – 60 мин. Столбики – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация нормальным распределением, пунктирная линия – отклонение от симметрии распределения.

Здесь следует обратить внимание на то, что в структуре плёнок при малом времени ТАГ присутствуют сложные кластеры неправильной формы, а также островки с высокой степенью эллиптичности. Поэтому в данном случае анализировался не диаметр островка, а площадь его планарной проекции в плоскости снимка (площадь  $s$ , занимаемая на подложке). Соответственно под размерным характеристическим параметром  $d$  следует понимать:

$$d = 2\sqrt{s/\pi} \quad (3.1)$$

Как видно из представленных гистограмм, для малых времён отжига (рис. 3.6а,б) наблюдается существенное отклонение распределения от симметричного распределения Гаусса (на рисунке нормальное распределение показано сплошной линией, отклонение от симметрии показано пунктиром). Данное отклонение вызвано наличием большого числа крупных островков и кластеров.

Асимметрию распределения можно охарактеризовать с показателем асимметрии  $\Delta$ , который может быть определён как смещение максимума распределения:

$$\Delta = \frac{d_{\max} - d_0}{d_0 - d_{\min}} \quad (3.2)$$

где  $d_{\max}$ ,  $d_{\min}$  и  $d_0$  – соответственно самый большой, самый маленький и наиболее вероятный размер островков в распределении.

Зависимость показателя асимметрии  $\Delta$  от времени отжига представлена на рис. 3.7а. Видно, что для малых времён отжига степень асимметричности распределения имеет убывающую экспоненциальную зависимость от времени отжига, в то время как для «больших» времён  $\tau_{TAG}$  показатель асимметрии практически не меняется, приближаясь к единице. Таким образом, можно сделать вывод, что асимметричность распределения в большей степени вызвана присутствием в структуре плёнки именно сложных кластеров, состоящих из цепочек «сросшихся» островков (три и более).

Зависимость положения максимума распределения (наиболее вероятный размер островка) от времени ТАГ показана на рис. 3.7б. Видно, что с увеличением времени отжига значение наиболее вероятного размера островков  $d_0$  сначала увеличивается, а после обратного перколяционного перехода уменьшается по экспоненциальному закону независимо от симметрии распределения.

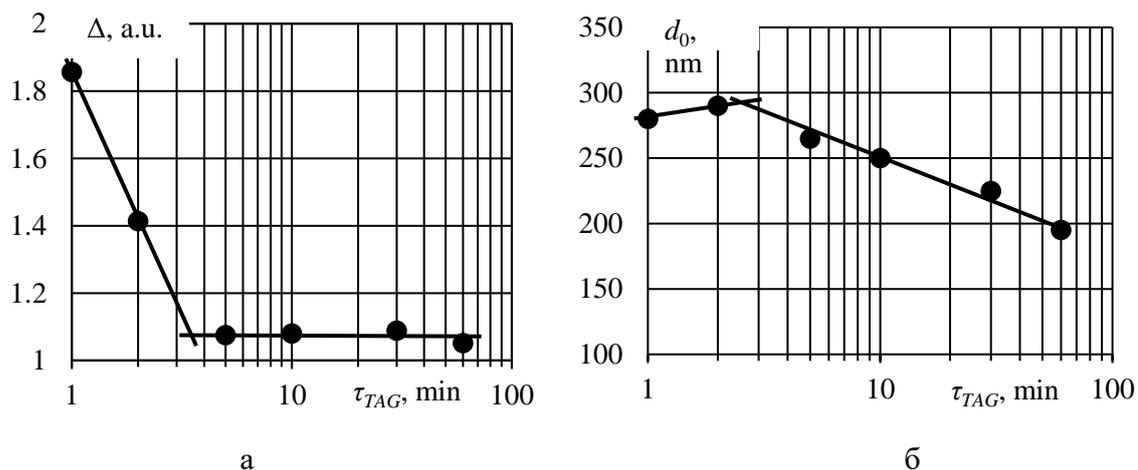


Рис. 3.7. Зависимость от времени отжига (Au/GGG,  $h_{eff} = 10$  нм, после ТАГ при  $680^\circ\text{C}$ ): а – показателя асимметрии распределения, б – наиболее вероятного размера островков.

Таким образом, зависимости представленные на рис. 3.7 демонстрирует обратный перколяционный переход (фазовый переход второго рода), при котором происходит разрушение сложных цепочных кластеров на отдельные наноструктуры. Однако данная серия образцов, отожжённая при  $680^\circ\text{C}$ , отображает ОПП на завершающей стадии и не демонстрирует процесс перехода от сплошного покрытия.

Для демонстрации ОПП в тонких плёнках на всех стадиях была повторно изготовлена серия из 6 образцов плёнок Au/GGG толщиной  $h_{eff} = 10$  нм. Грануляция данной серии осуществлялась методом изотермического отжига на воздухе при температуре  $550^\circ\text{C}$ , в течение 1, 2, 5, 10, 30 и 60 мин соответственно для разных образцов. Результаты РЭМ исследования морфологии поверхности (РЭМ-106, SELMI) показаны на рис. 3.8.

Как видно из рисунка при малом времени отжига 1 мин. (рис. 3.8а) структура плёнки Au/GGG является однородной и сплошной. После отжига 2 мин. (рис. 3.8б) начинают образовываться отдельные наноструктуры, 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 [23. 113]. В результате отжига плёнки в течение 5 мин. (рис. 3.8в) количество островков увеличивается, однако сама плёнка по-прежнему остаётся сплошной. После отжига 10 мин. (рис. 3.8г) плёнка наконец начинает терять сплошность и в её структуре появляются дефекты типа «трещина», однако протяжённые перколяционные каналы ещё сохраняются. Отжиг 30 мин. (рис. 3.8д) приводит к почти полной грануляции плёнки, остаются лишь отдельные участки. При этом структура покрытия представляет

собой ансамбль самоорганизующихся наночастиц золота  $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$ . И после 60 мин. отжига (рис. 3.8е) структура покрытия становится полностью nanoостровковой.

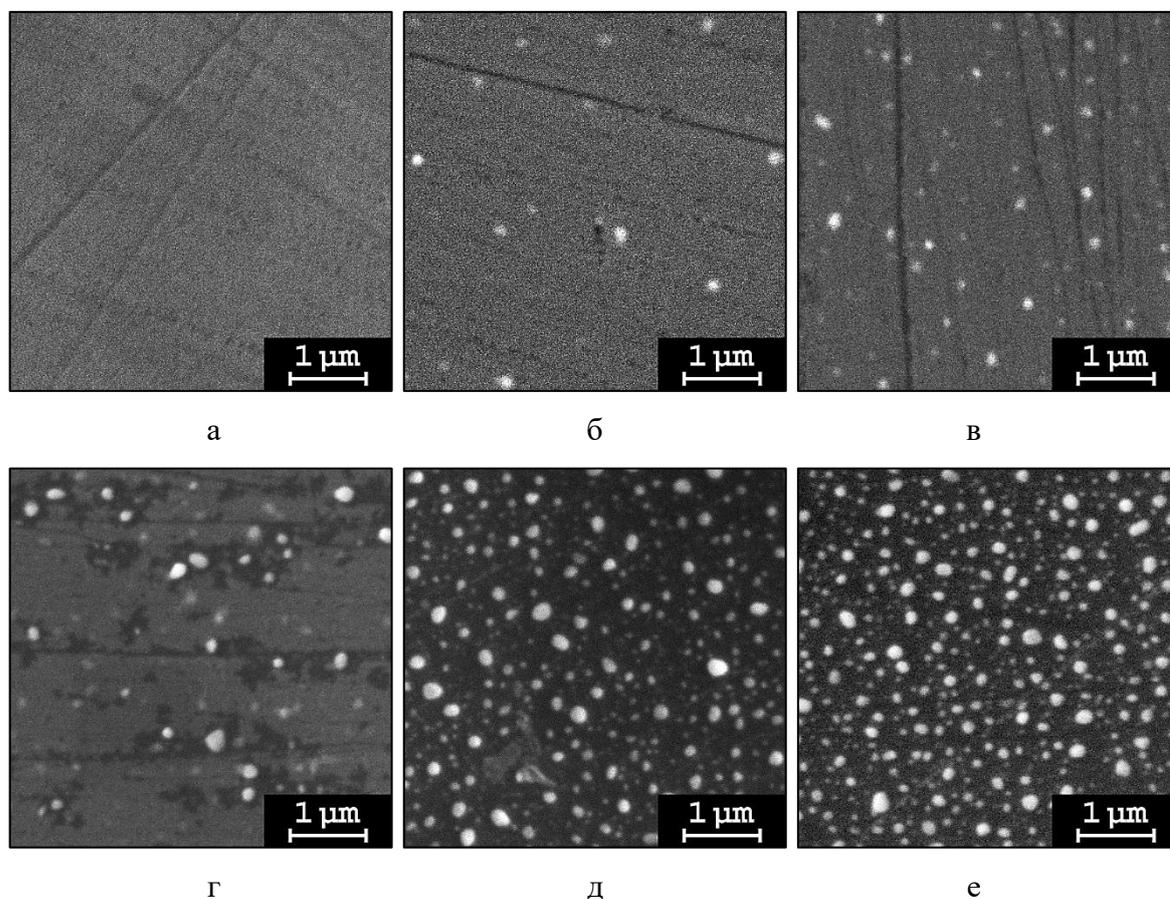


Рис. 3.8. Морфология поверхности плёнки  $\text{Au}/\text{GGG}$  ( $h_{\text{eff}} = 10$  нм) после ТАГ при  $550^\circ\text{C}$ : а – 1 мин, б – 2 мин, в – 5 мин, г – 10 мин, д – 30 мин, е – 60 мин.

На рис. 3.9 показаны диаграммы статистики nanoостровков по размерам, полученные в результате анализа РЕМ-снимков на рис. 3.8.

Как видно из рисунка 3.9, для серии гранулированной при  $550^\circ\text{C}$  также как и для серии, отожжённой при  $680^\circ\text{C}$  при малых временах отжига 2 – 10 мин. (ниже порога перколяции), наблюдается сильная асимметрия распределения nanoостровков 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).

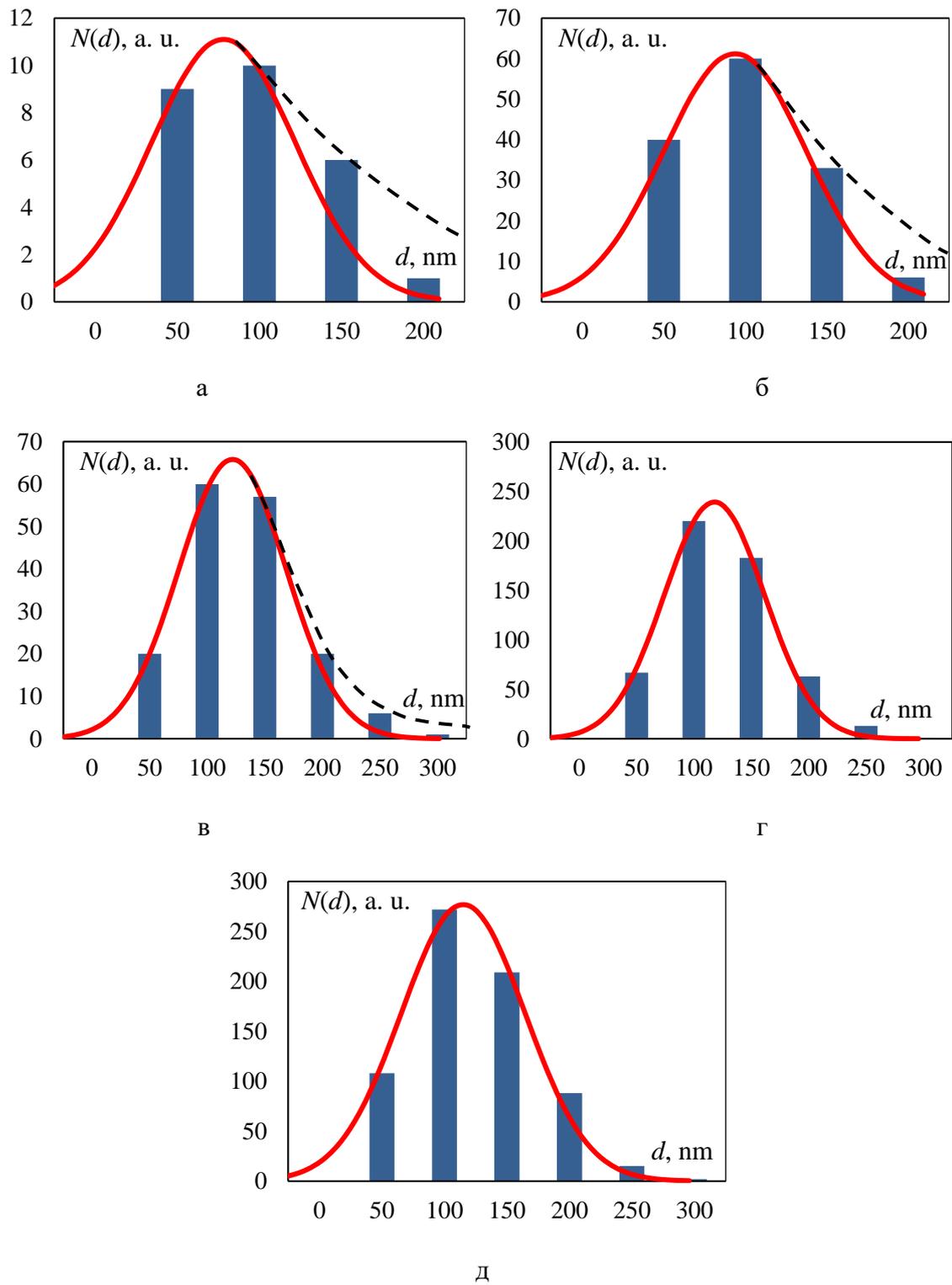


Рис.3.9. Распределение островков по размерам для плёнки Au/GGG ( $h_{eff} = 10$  нм) после ТАГ при  $550^\circ\text{C}$ : а – 2 мин, б – 5 мин, в – 10 мин, г – 30 мин, д – 60 мин.

Анализ асимметрии распределения на основании параметра асимметрии  $\Delta$ , рассчитанного на основании (3.2), показан на рис. 3.10а.

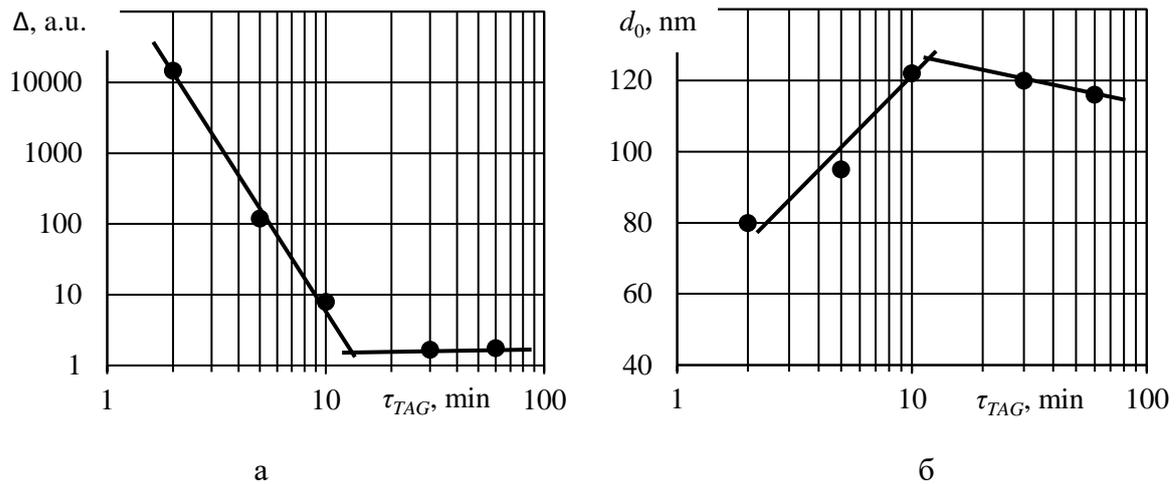


Рис. 3.10. Зависимость от времени отжига (Au/GGG,  $h_{eff} = 10$  нм, после ТАГ при  $550^\circ\text{C}$ ): а – показателя асимметрии распределения, б – наиболее вероятного размера островков.

Видно, что для малых времён отжига показатель асимметрии распределения имеет убывающую экспоненциальную зависимость от времени отжига, в то время как для «больших» времён  $\tau_{TAG}$  показатель асимметрии практически не меняется, приближаясь к единице. Таким образом, можно сделать вывод, что асимметричность распределения, обусловленная наличием в структуре плёнки больших кластеров, является прямым «индикатором» обратного перколяционного перехода.

На рис. 3.10б показана зависимость положения максимума распределения (наиболее вероятный размер островка) от времени ТАГ. Также, в сравнении с рис. 3.7б, 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.

Следует отметить, что снижение температуры грануляции тонких металлических плёнок приводит к увеличению времени, необходимого для обратного перколяционного перехода. Так при температуре  $680^\circ\text{C}$  время структурирования до обратного перколяционного перехода составило 2–3 мин, а при температуре  $550^\circ\text{C}$  обратная перколяция наблюдалась через 10–15 мин, т.е. уменьшение температуры на  $130^\circ\text{C}$  привело к увеличению времени перколяции в 5 раз.

3.3 Изменение структуры тонких плёнок при обратном перколяционном переходе. Температурная динамика термоактивированной грануляции.

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  $\tau_{TAG}$  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. 3.11.

Как видно из представленного рисунка, после отжига в течение 10 мин. при температуре 450°C (рис. 3.11а) начинается образование разрозненных самоорганизующихся наночастиц на поверхности сплошной плёнки Au. Такой механизм самоорганизации возможен только в результате поверхностной термоактивированной самодиффузии [2, 23, 113]. Следует отметить, что количество таких наночастиц мало, расстояние между соседними частицами составляет единицы микрометра, при этом сами наночастицы имеют наиболее вероятный размер 110 нм (единичные до 200 нм).

После отжига при температуре 550°C (рис. 3.11б) 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 в течение 10 мин. при температуре 680°C (рис. 3.11в) сплошная структура плёнки полностью разрушается (состояние ниже перколяционного перехода). В структуре покрытия наблюдаются разрозненные наночастицы (островки) и отдельные бинарные кластеры типа «гантель». Среди одиночных островков большую долю составляют частицы с различной степенью эллиптичности формы. Наиболее вероятный размер островка  $d_0$  составляет 250 нм.

Для образцов, отожжённых при 750°C, 850°C и 950°C (рис. 3.11б,в,г), наблюдается формирование только единичных островков, при этом доля островков, имеющих эллиптичность формы, уменьшается с ростом  $T_{TAG}$ . Максимум распределения (наиболее вероятный размер островка  $d_0$ ) имеет значения 250, 230 и 217 нм соответственно.

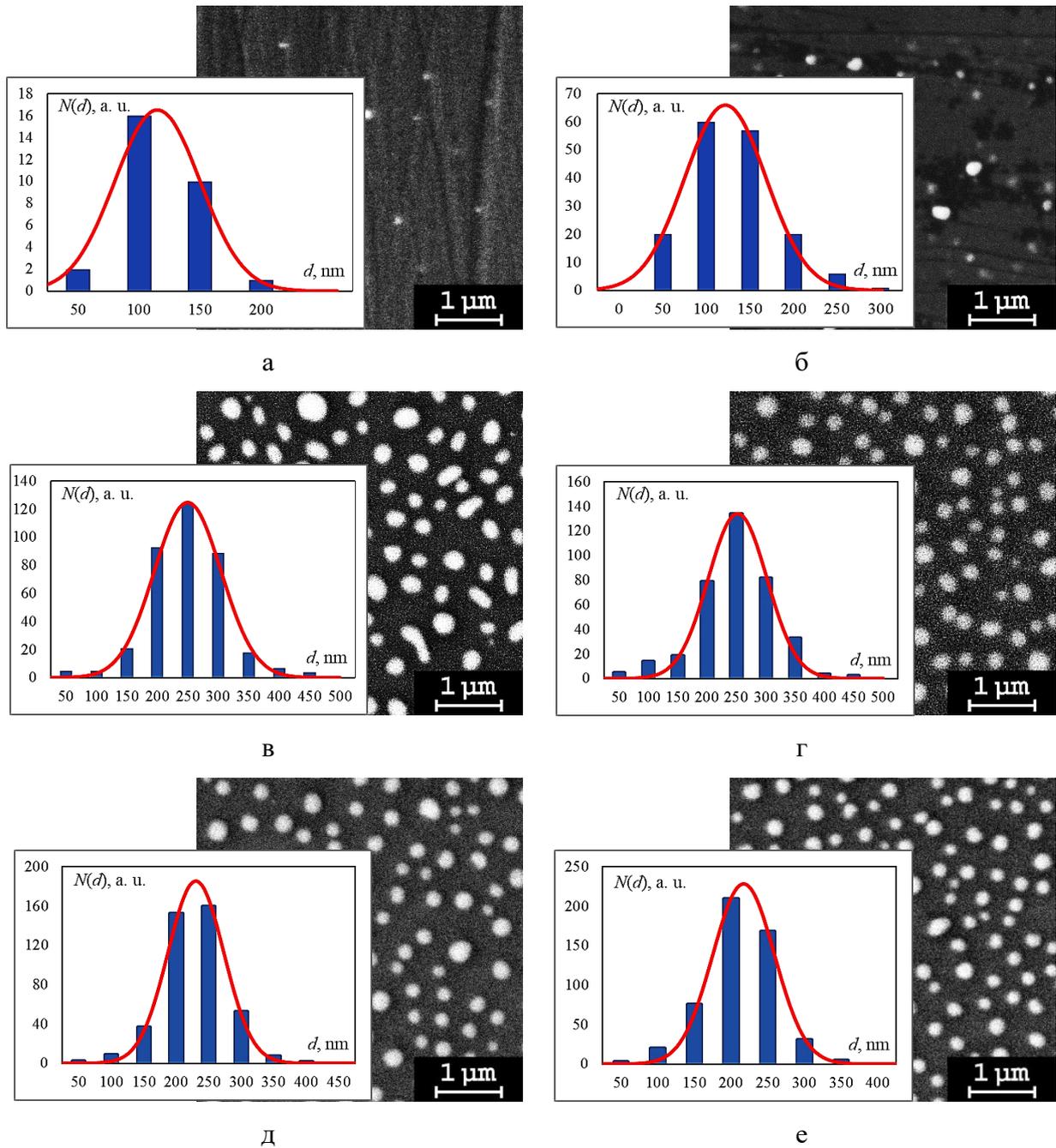


Рис. 3.11. Морфология поверхности плёнки Au/GGG ( $h_{\text{eff}} = 10 \text{ nm}$ ) после изохронного отжига 10 мин. при: а – 450°C, б – 550°C, в – 680°C, г – 750°C, д – 850°C, е – 950°C

На рис. 3.12 показаны зависимости наиболее вероятного размера островка  $d_0$  и среднеквадратичного отклонения  $\sigma$  от температуры грануляции  $T_{\text{TAG}}$ . Для удобства восприятия и анализа ось температур представлена в двух видах: верхняя ось отображает температуру в градусах по шкале Цельсия, а нижняя показывает отношение температуры отжига  $T_{\text{TAG}}$  к температуре плавления золота  $T_{\text{melt}}$  по абсолютной шкале температур (точка равная 1 соответствует точке фазового перехода плёнки в жидкое состояние).

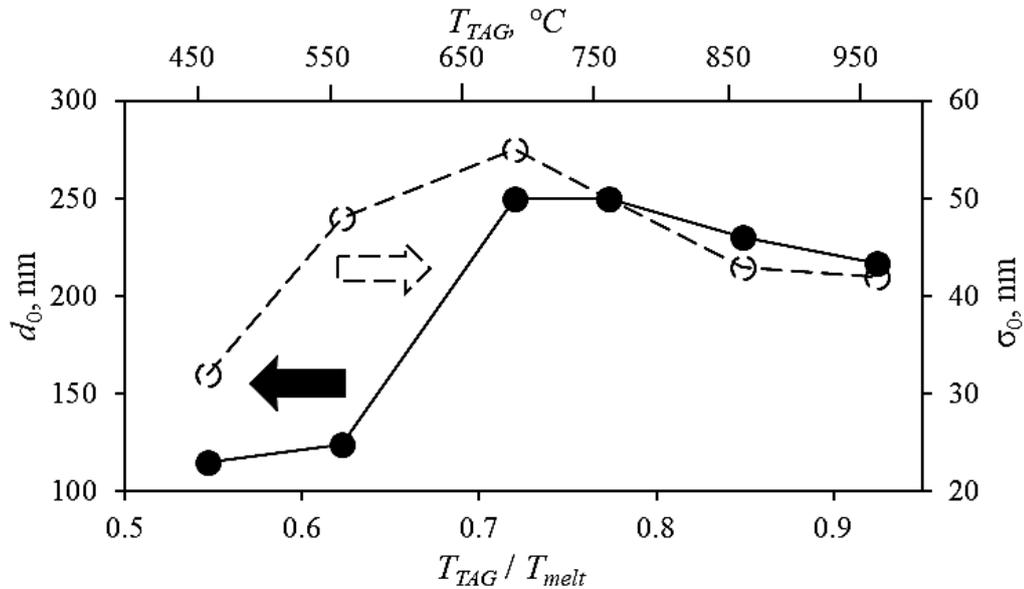


Рис. 3.12. Зависимость наиболее вероятного размера островка  $d_0$  и среднеквадратичного отклонения  $\sigma$  от температуры  $T_{TAG}$ .

Как видно из рис. 3.12, при увеличении температуры отжига до ОПП наиболее вероятный размер островка  $d_0$  и дисперсия островков по размерам  $\sigma$  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). При этом очевидно, что при приближении к температуре плавления параметры  $d_0$  и  $\sigma$  будут стремиться к некоторому постоянному значению, характерному для золота в жидком состоянии. При этом для температур сверх  $T_{melt}$  не исключается процесс слияния «жидких» наностроек в массивные капли металла с очевидным скачкообразным изменением характера распределения частиц по размерам (что характерно для фазовых переходов первого рода, для которых функции  $d_0 = f(T_{TAG})$  и  $\sigma = f(T_{TAG})$  в точке фазового перехода имеют разрыв).

Для исследования пространственной формы наностроек, получаемых методом ТАГ были проведены АСМ-исследования (NTEGRA, NT-MDT) морфологии поверхности наностроеквой плёнки Au/GGG ( $h_{eff} = 10$  нм) после грануляции на воздухе при температуре 950°C в течение 10 мин. (рис. 3.13).

Как видно из представленной 3D-диаграммы (рис. 3.13б) пространственная форма островков может быть аппроксимирована в виде объёмных полуэллипсоидов высотой до 250 нм.

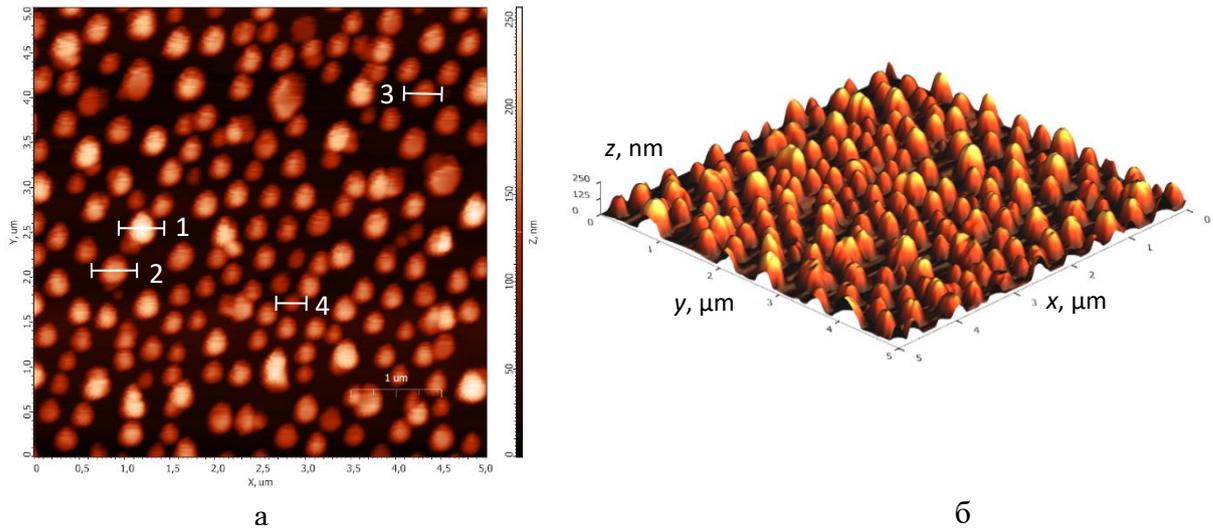


Рис. 3.13. АСМ-снимки (SPM-NTEGRA, NT-MDT) рельефа поверхности наноостровковой плёнки Au/GGG ( $h_{eff} = 10$  нм), полученной методом грануляции при  $T = 950^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин: а – 2D-изображение, б – 3D-диаграмма.

На рис. 3.13а отрезками показаны области исследования сечений отдельных островков. Диаграммы полученных сечений показаны на рис. 3.14. Как видно из представленных диаграмм островки, полученные методом ТАГ, имеют объёмную форму близкую к полуэллипсоиду вращения со средним аспектным соотношением 0.5 (табл. 3.2).

Следует отметить, что размеры островков на АСМ-снимке (рис. 3.13а) несколько больше, чем размеры островков на РЭМ-снимке (рис. 11е), что связано с диаметром закругления конца зонда-кантилевера в АСМ.

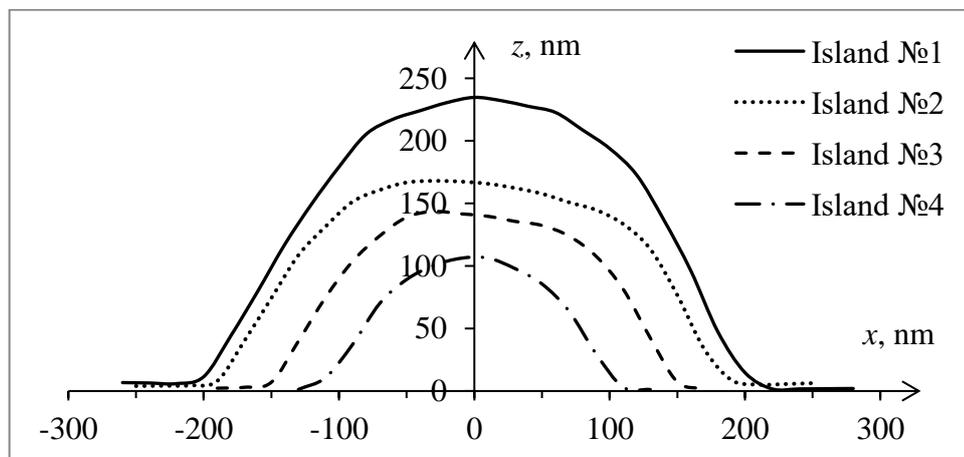


Рис. 3.14. Диаграммы сечений поперечного профиля островков, полученных методом грануляции плёнки Au/GGG ( $h_{eff} = 10$  нм) при  $T = 950^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин (АСМ, SPM-NTEGRA, NT-MDT)

Таблица 3.2 – Параметры наностроек полученные методом исследования сечений (рис. 3.13)

№ островка	Диаметр островка $x$ , нм	Высота островка $z$ , нм	Аспектное соотношение $z/x$	Среднее аспектное соотношение
1	400	234	0.58	0.5
2	360	164	0.46	
3	300	143	0.48	
4	210	105	0.5	

Таким образом, при анализе морфологии поверхности форму наностроек полученных при обратном перколяционном переходе методом ТАГ можно аппроксимировать в виде «полукапель» (полусфер вращения) с высокой степенью достоверности.

#### Краткие выводы

С применением авторской методики синтеза тонкоплёночных покрытий с градиентом эффективной толщины наглядно продемонстрирован прямой (концентрационный) перколяционный переход в плёнках Au/GGG и Au/SiO<sub>2</sub> на различных стадиях вблизи порога перколяции. При анализе морфологии поверхности плёнки на различных участках вдоль градиента эффективной толщины наблюдается переход от наностроек структуры (ниже порога перколяции) на «сверхтонких» участках к сплошному покрытию (выше порога перколяции) для «толстых» участков покрытия.

Анализ 3D-структуры наностроек, формирующихся при осаждении тонких плёнок (прямой перколяционный переход), показал, что форма островков может быть аппроксимирована полуэллипсоидом вращения (структура типа «блин») с аспектным соотношением близким к 0.11.

Показано, что динамика обратного перколяционного перехода при термоактивированной грануляции зависит от температуры и времени отжига и определяется эффективной толщиной плёнки.

Так, при изменении времени отжига (временная динамика) показано, что при разрушении перколяционных каналов и сложных цепочных кластеров, состоящих из трёх и более островков, при обратном перколяционном переходе наблюдается изменение параметра асимметрии распределения кластеров по размерам  $\Delta$  и наиболее вероятного размера островка  $d_0$ . Данное изменение  $\Delta$  и  $d_0$  происходит резко (излом на

зависимостях  $\Delta(\tau_{TAG})$  и  $d_0(\tau_{TAG})$ ) в точке фазового перехода, при этом распределение островков по размерам принимает квази-симметричный вид, хорошо описываемый нормальным распределением.

Анализ влияния температуры грануляции на особенности обратного перколяционного перехода в плёнке Au/GGG ( $h_{eff} = 10$  нм) показал, что при малых, по отношению к температуре плавления, температурах отжига образование самоорганизующихся наносотрков происходит непосредственно на поверхности сплошной плёнки в результате термоактивированной поверхностной самодиффузии. Изохронное увеличение температуры отжига приводит к разрушению целостности плёнки с образованием сложных кластеров из двух и более островков.

При изотермической (меняется время) и изохронной (меняется температура) грануляции плёнки разрушение перколяционных многочастичных кластеров (обратный перколяционный переход) приводит к изменению положения максимума распределения островков по размерам (наиболее вероятный размер островка). Так при наличии перколяционных каналов и кластеров (состояние выше порога перколяции) наиболее вероятный размер островка увеличивается по мере приближения к точке фазового перехода, а после разрушения кластеров (состояние ниже порога перколяции) наиболее вероятный размер островка уменьшается с увеличением температуры и времени грануляции.

Анализ 3D-структуры наноостровков, формирующихся при термоактивированной грануляции тонких плёнок (обратный перколяционный переход), показал, что форма островков может быть аппроксимирована полуэллипсоидом вращения (структура типа «полусфера») с аспектным соотношением близким к 0.5.

## Глава 4

## ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПРИ ПРЯМОМ И ОБРАТНОМ ПЕРКОЛЯЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ

4.1 Исследование изменения электропроводности плёнок при конденсации. Прямой перколяционный переход.

Теория перколяции, или теория протекания, в тонких металлических плёнках, как правило, ассоциируется с их электропроводящими свойствами, то есть способностью свободных носителей заряда создавать направленный дрейфовый ток во внешнем электрическом поле. При этом прямой перколяционный переход, обусловленный формированием в тонкой плёнке металлических каналов проводимости в результате коагуляционного изменения концентрации металлической компоненты (концентрационный переход) на поверхности диэлектрической подложки, удобно рассмотреть на примере различных этапов формирования тонких плёнок при конденсации.

Методика проведения исследований электропроводности плёнок при прямом перколяционном переходе в процессе её конденсации описана в пункте 2.5 настоящей работы. Исследования проводимости плёнок титана Ti и платины Pt осаждаемых методом термического напыления в вакууме (остаточное давление атмосферных газов не превышало  $4 \cdot 10^{-4}$  Па) на диэлектрические подложки из полированного ситалла проводились *in-situ* при температуре 150°C. В данном разделе принимается допущение о квазипостоянной скорости осаждения покрытия (под скоростью осаждения следует понимать объём вещества, осаждаемый на единицу площади в единицу времени). Как видно из рис. 4.1 на начальном этапе осаждения проводимость плёнок 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 (прямой перколяционный переход). На завершающем этапе наблюдается линейная зависимость проводимости от времени, обусловленная увеличением толщины сплошного металлического покрытия. Участок линейного роста на рис. 4.1 обозначен аппроксимирующей прямой. Как видно из рисунка, время достижения порога перколяции (выход на линейный участок) у Pt в 3 раза больше, чем у Ti. Это связано с тем, что Pt имеет более высокую температуру

плавления и, соответственно, при прочих равных условиях испаряется с меньшей скоростью чем Ti, что и приводит к более низкой скорости напыления.

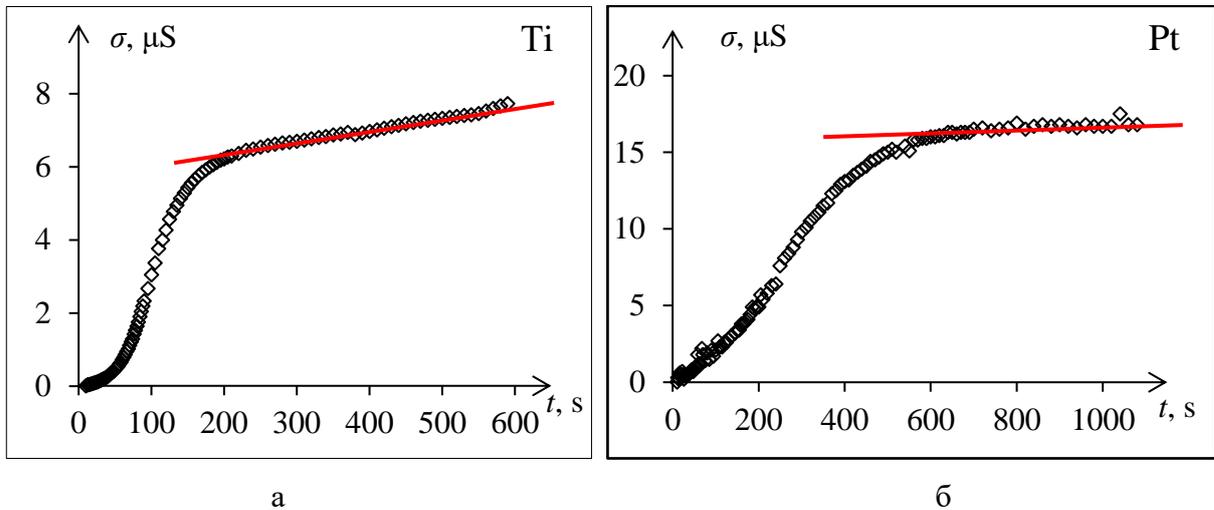


Рис. 4.1. Динамика изменения проводимости плёнок при конденсации (прямой перколяционный переход): а – Ti, б – Pt. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация участка линейного роста проводимости.

Анализ перколяционного перехода удобно рассматривать в зависимости не от времени  $t$ , а от доли занимаемой площади поверхности  $x$  (формула 1.25)

Для перехода от  $t$  к  $x$  примем следующие постулаты. Первый – в нулевой момент времени заполнение  $x = 0$  (чистая подложка). Второй – точка перехода проводимости на линейный участок соответствует заполнению  $x = 1$  (сплошная плёнка). Третий – площадь занимаемой поверхности  $x \sim t^{2/3}$ . Последний постулат является следствием того, что при постоянной скорости напыления объём осаждённого металла пропорционален времени. Таким образом, для Ti получена функция перехода  $x_{Ti} = 0.029t^{2/3}$ , а для Pt –  $x_{Pt} = 0.014t^{2/3}$ . Зависимость сопротивления плёнок Ti и Pt от доли заполнения площади подложки представлена на рис. 4.2.

Анализ экспериментальных точек на основании уравнения (1.25) классической теории перколяции показан на рис. 4.2 сплошными линиями, пунктиром показана горизонтальная асимптота, которая соответствует критической концентрации  $x_c$  (порог перколяции). Для Ti значение  $x_c = 0.48$ , для Pt –  $x_c = 0.43$ .

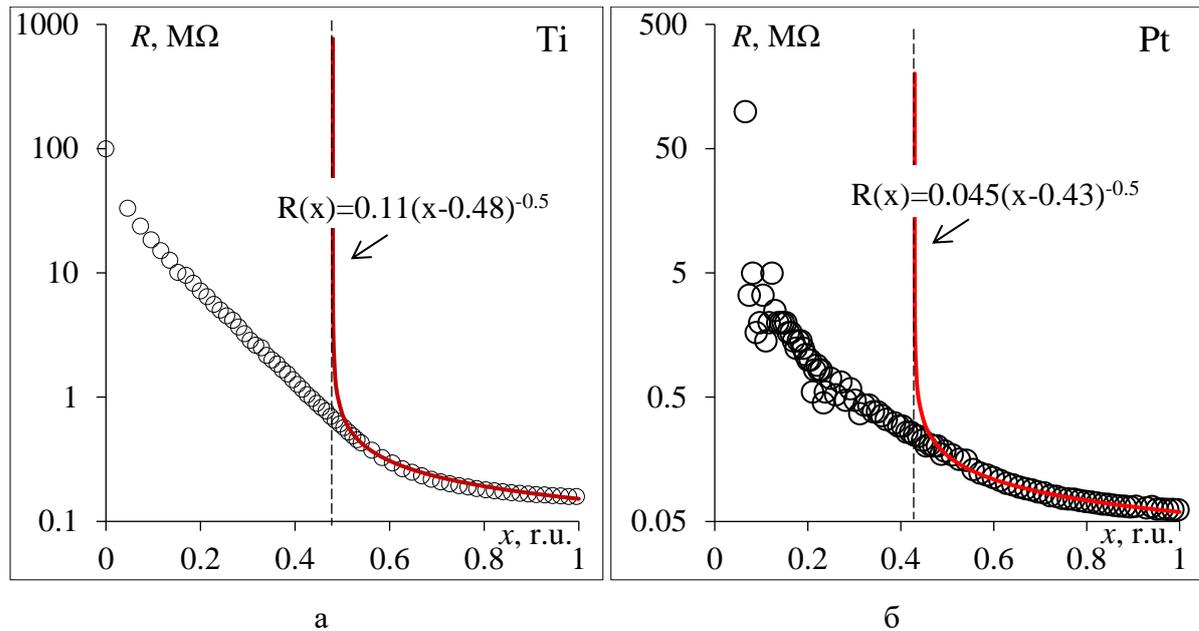


Рис. 4.2. Зависимость сопротивления плёнок от поверхностной доли содержания металлической компоненты при прямом перколяционном переходе: а – Ti, б – Pt. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – их аппроксимация согласно уравнению (1.25), вид уравнения аппроксиманты приведен на графиках.

Из анализа графиков на рис. 4.2 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, как будет показано далее, носит активационный характер и обусловлено квантовыми эффектами в рамках модели прыжковой проводимости. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с результатами других авторов [25].

4.2. Исследование изменения электропроводности плёнок при грануляции. Обратный перколяционный переход.

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 плёнки по методике аналогичной в разделе 4.1.

Температурный диапазон исследований составлял от комнатной температуры до 300°C. На рис. 4.3 показана динамика изменения электропроводности плёнок при циклическом процессе нагревания-охлаждения (для Al – 1 цикл, для Ti – 2 цикла), направление процесса показано на рисунке стрелками.

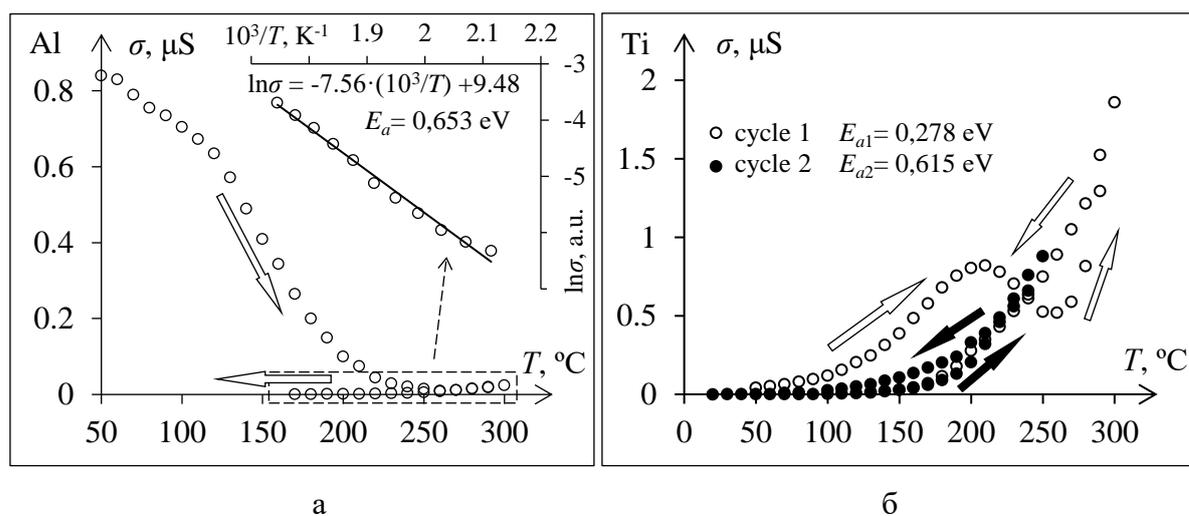


Рис. 4.3. Гистерезис электрической проводимости в тонких плёнках при обратном перколяционном переходе: а – Al, б – Ti.

Видно, что при нагревании тонкой плёнки Al (рис. 4.3а) 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 минимуму (что свидетельствует о полной грануляции плёнки).

Далее при увеличении температуры наблюдается активационный рост проводимости. При охлаждении плёнки Al наблюдается экспоненциальное уменьшение проводимости плёнки, что характерно для активационного типа проводимости плёнок ниже порога перколяции. Построение в координатах Аррениуса  $\ln\sigma(1/T)$  (вставка к рис. 4.3а) позволяет определить энергию активации проводимости  $E_a = 0,653$  эВ.

Для  $T_i$  (рис. 4.3б) при первом цикле нагрева (пустые точки) наблюдается  $N$ -образная динамика  $\sigma(T)$ , т.е. имеются три температурные области с различным характером изменения проводимости. При нагреве в диапазоне температур от 50 до 210°C проводимость плёнки экспоненциально возрастает с увеличением температуры, что свидетельствует об термоактивационном характере проводимости. 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.

Затем в диапазоне температур от 210 до 260°C наблюдается резкий 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  $E_{a2} = 0.615$  эВ, что свидетельствует о разрушении сложных цепочных кластеров и увеличении расстояния между наноструктурами (увеличение потенциального барьера). При охлаждении плёнки проводимость уменьшается по экспоненциальной кривой, аналогичной участку нагрева после перколяционного перехода, что свидетельствует о полной грануляции пленки.

Изменение проводимости плёнки  $\sigma(T)$  при повторных циклах нагревания-охлаждения происходит по кривой аналогичной кривой охлаждения при первом цикле, что также свидетельствует о термодинамически равновесной островковой структуре плёнки. Примечательно, что при втором цикле нагревания гранулированной плёнки  $T_i$  проводимость при «низких» температурах (менее 50°C) находилась вне пределов чувствительности прибора (менее 10 nS), а при нагреве свыше 50°C она возникала и далее увеличивалась по экспоненте с ростом температуры.

Таким образом в тонких металлических плёнках при обратном перколяционном переходе, обусловленном разрушением перколяционных каналов и кластеров в результате термоактивированной грануляции, наблюдается температурный гистерезис электрической проводимости [114]. При этом в плёнке в зависимости от её изначальной структуры либо тип проводимости меняется с металлического на активационный, либо существенно возрастает энергия активации проводимости. 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.

### 4.3 Модель активационной проводимости плёнок ниже порога перколяции.

Рассмотрим модель механизма электрической проводимости металлической плёнки на подложке из диэлектрика ниже порога перколяции, т.е. состоящей из самоорганизующихся наноструктур. При исследованиях в техническом вакууме промежутки между островками, по сути, заполнены сильно разреженными атмосферными или инертными газами. В этом случае можно рассматривать гранулированную островковую плёнку как набор дискретных проводников, разделённых вакуумными зазорами.

Одномерная модель структуры «металл–вакуум–металл» (рис. 4.4), фактически, представляет собой энергетическую диаграмму состояния электрона в наноструктурной плёнке [21, 22, 25, 34].

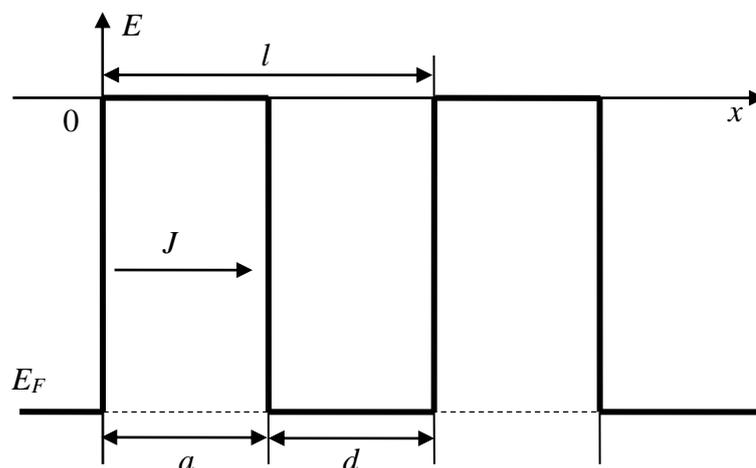


Рис.4.4. Одномерная энергетическая диаграмма состояния электрона в островковой плёнке.

Приближённо энергетическое состояние электрона в островковой плёнке можно описать системой потенциальных ям (металлических островков) шириной  $d$ , разделённых потенциальными барьерами (промежутки между островками). Ширина потенциального барьера  $a$  соответствует длине электронного перехода (прыжка) с одного островка на соседний, а высота такого барьера равна работе выхода электрона из металлического островка (для изолированного островка – это переход на уровень вакуума с уровня ферми  $E_F$ ). Электропроводность, или движение электронов, через такие барьеры может осуществляться с помощью двух механизмов: тепловые

перескоки через барьер  $f$  и квантовое туннелирование сквозь него  $w$  [31, 37–40]. Вероятность теплового перескока электрона через барьер определяется как [31]:

$$f = \exp(-E_a / k_B T), \quad (4.1)$$

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

Аналогично, вероятность туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер выражается формулой [40]:

$$w = \exp\left[-\frac{2}{h} \int_0^a \sqrt{2m^* [U(x) - E]} dx\right] \quad (4.2)$$

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

Поскольку преодоление электроном барьера может осуществляться в результате какого-то одного механизма, то полная вероятность прыжка определяется как сумма вероятностей двух несовместимых событий (а не произведение как в [39]):

$$P(w + f) = w + f - wf \quad (4.3)$$

Тогда ток, протекающий через барьер, будет пропорционален суммарной вероятности электронного перехода:

$$J = J_0 P \quad (4.4)$$

где  $J_0 = A_0 (1 - \alpha) T^2$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении Ричардсона–Дешмана [115]. Здесь  $A_0 = \frac{4\pi m^* e k^2}{h^3}$  – постоянная Зоммерфельда,  $\alpha$  – коэффициент отражения электронов от барьера, усреднённый по энергиям (для металлов  $\alpha \approx 0.5$ ),  $T$  – абсолютная температура.

Однако, описанная модель «прямоугольных» ям и барьеров не поясняет тот факт, что энергия активации (высота потенциального барьера) зависит от длины прыжка (ширины потенциального барьера).

Рассмотрим «действительную» форму потенциального барьера. Когда электрон эмитирует с поверхности островка, то он собственным электрическим полем создаёт вблизи поверхности металла флуктуацию электронной плотности и тем самым индуцирует нескомпенсированный положительный заряд вблизи поверхности островка. В результате взаимодействия зарядов между островком и электроном возникает Кулоновская сила, которую также иногда называют силой «зеркального изображения» [116, 117].

Потенциал такого Кулоновского электростатического взаимодействия в рамках выбранной системы координат может быть описан уравнением гиперболы:

$$\varphi_1(x) = -k \frac{q}{2(x + x_0)} \quad (4.5)$$

где  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$  – коэффициент пропорциональности.

Так как Кулоновский потенциал при значении аргумента  $x = 0$  стремится к минус бесконечности (что в данной модели не имеет физического смысла), была введена поправка на радиус взаимодействия атомов  $x_0$ . То есть, величина  $x_0$  определяет расстояние, на которое потенциально можно приблизить две металлические поверхности для формирования «идеального» омического контакта. Иной физический смысл константы  $x_0$  состоит в том, что при  $x = 0$  (поверхность металла) потенциал  $\varphi(0) = E_F$  (граничное условие сшивки). Из этого условия на основании (4.5) несложно показать, что:

$$x_0 = -\frac{kq}{2E_F} \quad (4.6)$$

Поскольку во время прыжка электрон находится между двумя островками, то этот же электрон индуцирует нескомпенсированный заряд и в другом островке. Потенциал «зеркального» взаимодействия в этом случае может быть представлен выражением:

$$\varphi_2(x) = -k \frac{q}{-2(x - a - x_0)} = -k \frac{q}{2(a + x_0 - x)} \quad (4.7)$$

Соответственно результирующий потенциал, который действует на электрон между двумя островками, равен сумме потенциалов (4.5) и (4.7).

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= \varphi_1 + \varphi_2 = -\frac{kq}{2} \left( \frac{1}{a+x_0-x} + \frac{1}{x+x_0} \right) = \\ &= -\frac{kq}{2} \frac{2x_0+a}{-x^2+ax+(x_0^2+ax_0)}\end{aligned}\quad (4.8)$$

На рис. 4.5 изображена энергетическая диаграмма, которая иллюстрирует «реальную» форму потенциального барьера, сформированного двумя потенциалами «зеркального» электростатического взаимодействия электрона с индуцированными зарядами в островках.

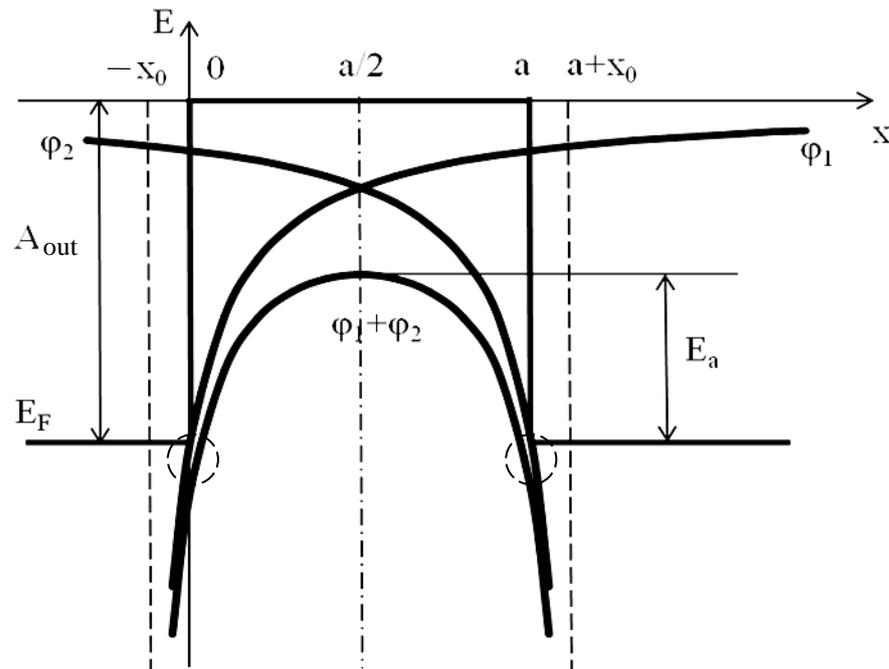


Рис. 4.5. Форма потенциального барьера  $\varphi(x)$  образованного кулоновскими потенциалами «зеркального изображения».

Высота потенциального барьера  $\varphi_{\max}$  находится из (4.8) как точка экстремума и определяет энергию активации проводимости:

$$\varphi_{\max}(a) = \varphi(a/2) = -2kq \frac{2x_0+a}{a^2+4(x_0^2+ax_0)}, \quad (4.9)$$

соответственно энергия активации:

$$E_a(a) = q \cdot \varphi_{\max} - E_F = -2kq^2 \frac{2x_0 + a}{a^2 + 4(x_0^2 + ax_0)} - E_F \quad (4.10)$$

Из анализа формы потенциального барьера, представленного на рис. 4.5 можно сделать следующие выводы. Во-первых, высота «реального» потенциального барьера, т.е. энергия активации теплового прыжка, гораздо ниже, чем работа выхода электрона из металла на уровень вакуума. Во-вторых, изменение расстояния  $a$  между островками приводит к изменению как ширины, так и высоты потенциального барьера, что и наблюдалось экспериментально при грануляции плёнки Ti. В-третьих, в результате понижения потенциального барьера в области, приграничной с поверхностью островков, образуются потенциальные «карманы» (на рис. 4.5 обведены пунктирными окружностями). Такие карманы представляют собой потенциальные ловушки для электронов. Таким образом, в области, приграничной к поверхности островка, возникнет избыточная концентрация электронов, поле которых приведёт к ещё большему снижению высоты потенциального барьера. Глубина такого кармана зависит от расстояния между островками и может быть определена как  $\varphi_1(a)$  или  $\varphi_2(0)$ .

На рис. 4.6 представлены зависимости высоты потенциального барьера (энергии активации), и вероятность преодоления электроном данного барьера  $P(a)$  от ширины барьера (длины прыжка), рассчитанные на основании уравнений (4.10) и (4.3), соответственно. В расчётах принято значение уровня Ферми  $E_F = -4.23$  эВ (для Al [118]).

Как видно из рисунка 4.6 при значении межостровкового расстояния  $a \leq 3.5 \text{ \AA}$  высота потенциального барьера  $E_a$  равна нулю, а вероятность перехода электрона соответственно равна 1. При  $a > 3.5 \text{ \AA}$  энергия  $E_a$  резко возрастает и постепенно стремится к постоянному значению, равному работе выхода электрона на уровень вакуума.

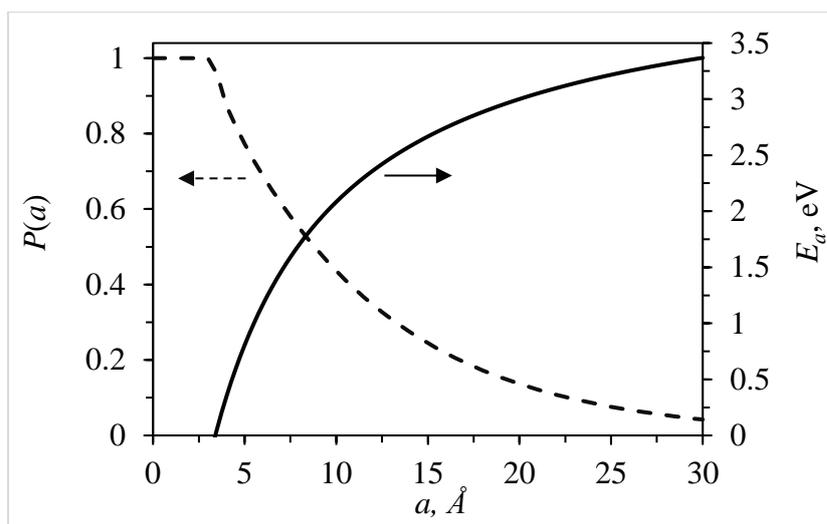


Рис. 4.6. Зависимость высоты потенциального барьера от его ширины и соответствующая вероятность преодоления электроном данного барьера.

При этом вероятность перехода электрона через барьер, а значит и проводимость начинают уменьшаться с увеличением ширины потенциального барьера (расстояния между островками). Что и наблюдалось экспериментально для плёнки Ti с изначально неоднородной структурой при обратном перколяционном переходе (см. рис. 4.3).

4.4 Исследование оптических свойств тонких плёнок при конденсации. Прямой перколяционный переход.

Исследование изменения оптических свойств тонких металлических плёнок при прямом перколяционном переходе было изучено на примере конденсации плёнок золота. С этой целью была синтезирована тонкая плёнка Au/GGG с градиентом толщины  $h_{eff}$ . При этом в самой тонкой области толщина плёнки стремилась к 0 нм, а в самой «толстой» составляла 10 нм. Исследование спектров пропускания осуществлялось с шагом Step = 0.5 мм вдоль градиента  $h_{eff}$ . Распределение толщины плёнки вдоль градиента подробно рассмотрено в п. 2.2. Переход от значения шага Step к значению эффективной толщины  $h_{eff}$  выполнен на основании уравнений (2.2) – (2.4).

На рис. 4.7. приведены результаты исследования спектров пропускания плёнки Au/GGG с градиентом  $h_{eff}$ , в легенде указано значение толщины в области исследования. При малых толщинах плёнки в спектрах пропускания наблюдается характерный минимум, обусловленный поглощением на локализованных плазмонах [119].

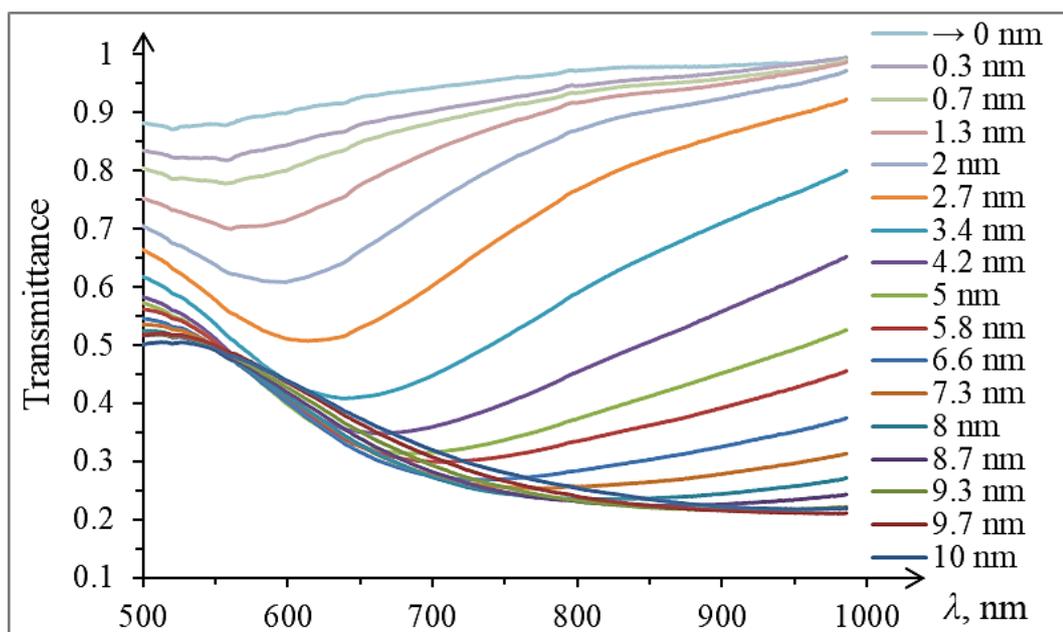


Рис. 4.7. Спектры пропускания плёнки Au/GGG на участках градиента с различной  $h_{eff}$  (указана в легенде). Прямой перколяционный переход

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, для наиболее толстого участка плёнки спектр пропускания соответствует спектру сплошной плёнки. Подобный метод наблюдения перколяционного перехода на основании анализа спектров пропускания (методом регистрации локализованного плазмонного резонанса) уже обсуждался в пункте 1.5 настоящей работы и в данном эксперименте был наглядно продемонстрирован.

Учитывая, что  $h_{eff}$  по определению есть объём осаждённого материала на единичной поверхности, можно предположить, что для островковой плёнки наиболее вероятный диаметр островка  $d_0 \sim h_{eff}^{1/3}$ . На рис. 4.8 представлена зависимость резонансной частоты  $\omega$  локализованных плазмонов от  $h_{eff}^{1/3}$ , т.е. диаметра островка, выраженного в условных единицах (экспериментальные данные показаны точками). Данный вид экспериментальной кривой очень хорошо согласуется с теоретическими результатами работы [49] для дипольного резонанса (на рисунке показана сплошной линией). Рассогласование эксперимента с теорией для  $r > 70$  nm обусловлено тем, что при диффузионном механизме конденсации плёнки островки преимущественно растут в плоскости, что приводит к нарушению соотношения  $r \sim h_{eff}^{1/3}$  при больших толщинах.

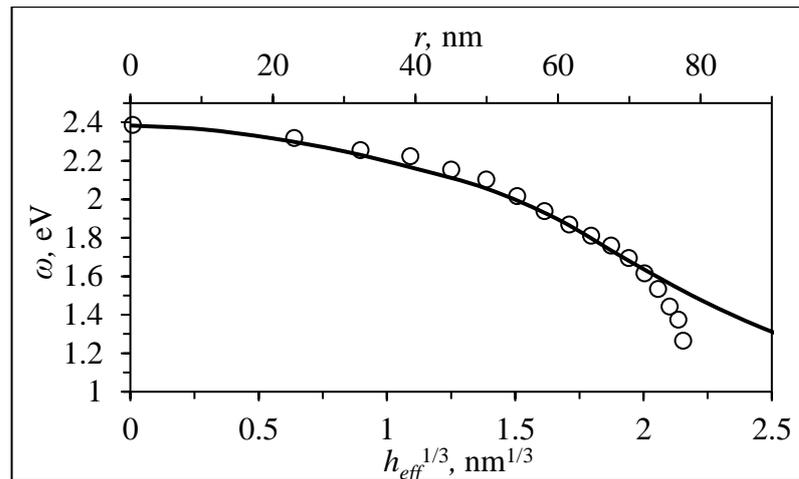


Рис. 4.8 Зависимость резонансной частоты  $\omega$  локализованных плазмонов от размера наночастиц, выраженных в единицах  $h_{eff}^{1/3}$  плёнки Au/GGG. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – теоретические результаты работы [49].

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. 4.9а 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.

Как видно из рис. 4.9а 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 отражение на сплошной плёнке Au.

Зависимость на рис. 4.9а имеет вид характерный для прямого перколяционного перехода, поэтому целесообразно провести анализ данного «оптического» перехода по аналогии с электропроводящими свойствами на основании уравнения (1.25).

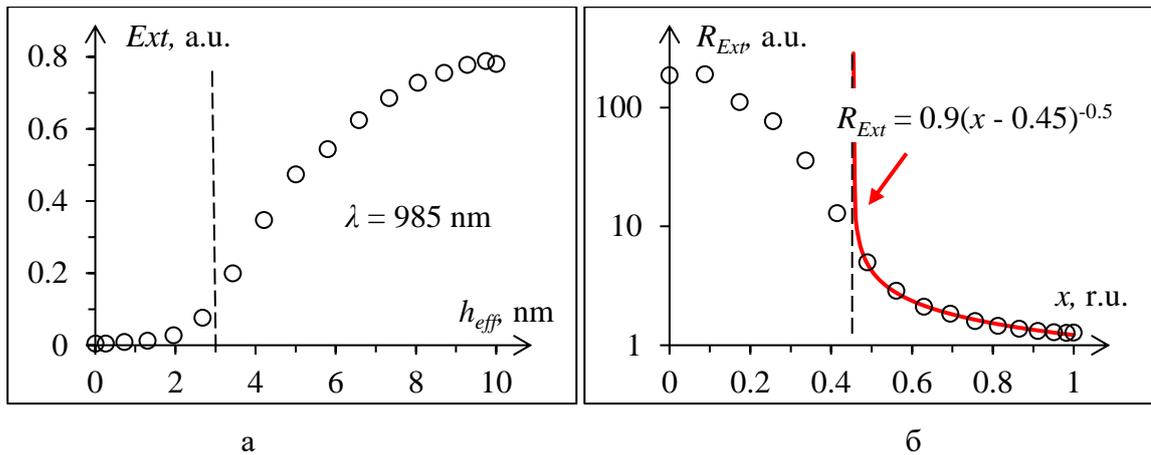


Рис. 4.9. Изменение коэффициента экстинкции плёнки Au/GGG вдоль градиента  $h_{eff}$  на длине волны  $\lambda = 985$  нм (а), зависимость величины  $R_{Ext} = 1/Ext$  от степени заполнения подложки  $x$  (б). Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация на основании уравнения (1.25), вид уравнения приведен на графике.

Для перехода от эффективной толщины  $h_{eff}$  к степени заполнения подложки  $x$  воспользуемся постулатами, описанными в п. 4.1 настоящей работы. Так при  $h_{eff} = 0$  степень заполнения  $x = 0$ , а при  $h_{eff} = 10$  нм,  $x = 1$ . Связь между эффективной толщиной и площадью заполнения поверхности  $x \sim h_{eff}^{2/3}$ . Таким образом для зависимости на рис. 4.9а уравнение перехода имеет вид  $x = 0,2154h_{eff}^{2/3}$ . 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. 4.9б.

Как видно из представленного на рис. 4.9б зависимость  $R_{Ext}(x)$  достаточно хорошо описывается теоретическим уравнением (1.25) 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 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, исключающих возбуждение резонансных плазмонов. Во втором случае прямой «оптический» перколяционный переход аналогичен «электрическому» переходу и может быть описан в рамках классической теории.

#### 4.5 Исследование оптических свойств тонких плёнок при грануляции. Обратный перколяционный переход.

Для изучения изменения оптических свойств тонких металлических плёнок при обратном перколяционном переходе плёнка Au/GGG с градиентом  $h_{eff}$  (от 0 до 10 нм), была гранулирована с помощью термического отжига при температуре 950°C, в течение 10 мин. (синтез и исследование плёнки до грануляции рассмотрены в п. 4.4).

На рис. 4.10 показаны результаты РЭМ-исследования морфологии поверхности плёнки Au<sub>(NP)</sub>/GGG после ТАГ в различных участках градиента  $h_{eff}$ .

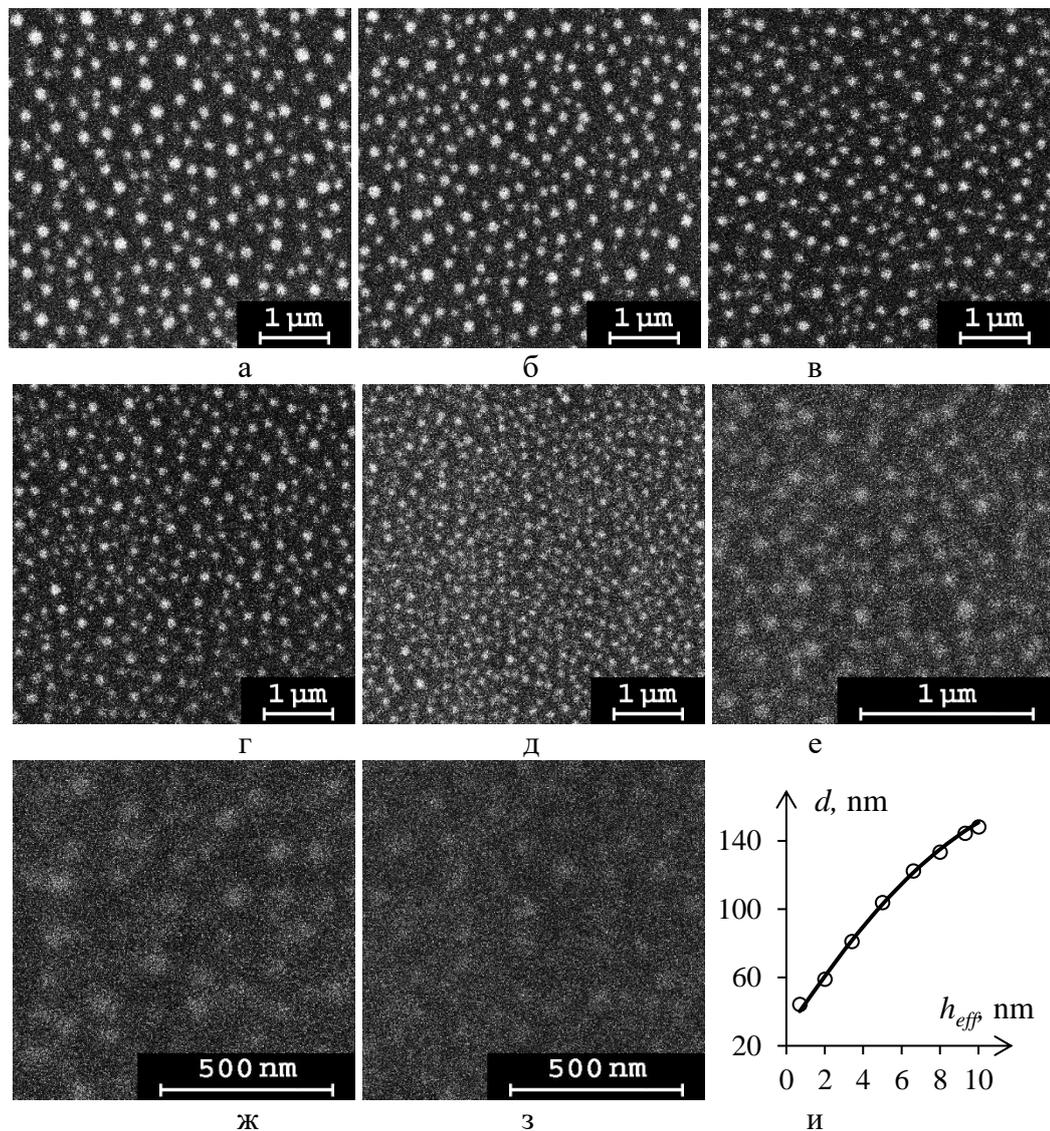


Рис. 4.10. РЭМ-исследования морфологии поверхности плёнки Au<sub>(NP)</sub>/GGG после ТАГ в различных участках градиента  $h_{eff}$ : а – 10 нм, б – 9.3 нм, в – 8 нм, г – 6.6 нм, д – 5 нм, е – 3.4 нм, ж – 2 нм, з – 0.7 нм, и – зависимость среднего размера островка от  $h_{eff}$  (точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация уравнением  $d = k \cdot h_{eff}^{1/3}$ )

Как видно из рисунка в плёнке  $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$  после ТАГ с уменьшением  $h_{\text{eff}}$  размер наночастиц также уменьшается (рис. 4.10и). На рис. 4.10и точками показаны экспериментальные данные, полученные из анализа РЭМ-снимков, сплошной линией показана аппроксимация на основании уравнения  $d = k \cdot h_{\text{eff}}^{1/3}$ . Здесь коэффициент  $k$  в общем случае также зависит от эффективной толщины, поскольку с уменьшением  $h_{\text{eff}}$  меняется концентрация островков на единицу площади поверхности.

На рис. 4.11. приведены результаты исследования спектров пропускания плёнки  $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$  с градиентом  $h_{\text{eff}}$  после ТАГ, в легенде указано значение толщины в области исследования.

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.

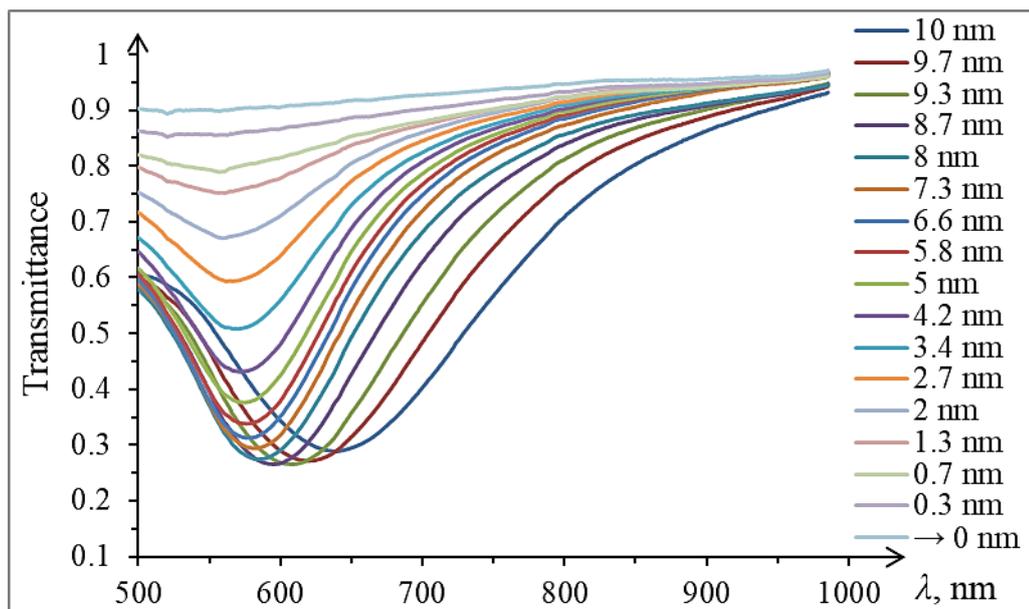


Рис. 4.11. Спектры пропускания плёнки  $\text{Au}_{(\text{NP})}/\text{GGG}$  после ТАГ на участках градиента с различной  $h_{\text{eff}}$  (указана в легенде). Обратный перколяционный переход.

На рис. 4.12 показаны сравнительные кривые положения плазмонного резонанса в зависимости от  $h_{\text{eff}}$ . Видно, что в «тонкой» части градиента  $h_{\text{eff}}$  (менее 2 нм) после ТАГ изменение положения ЛПР не происходит.

Ранее в п. 4.4 было показано, что в данной плёнке до грануляции порог перколяции соответствует поверхностному заполнению образца  $x_c = 0.45$ , что соответствует  $h_{\text{eff}} = 3$  нм. Таким образом плёнка при  $h_{\text{eff}} < 3$  нм находится в состоянии

ниже порога перколяции и дополнительная грануляция существенно не изменяет её оптических свойств. Существенные отличия в положении ЛПР до и после грануляции наблюдаются в плёнке при  $h_{eff}$  более 3 нм и тем значительнее, чем больше толщина.

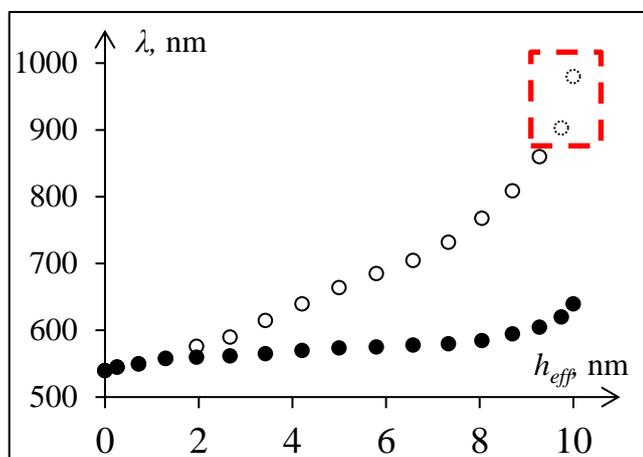


Рис. 4.12. Изменение спектрального положения плазмонного резонанса вдоль градиента  $h_{eff}$  в плёнке Au/GGG до ТАГ (пустые точки) и после ТАГ (закрашенные точки). Пунктирным контуром обведены точки минимума не связанные с плазмонным резонансом (объёмное поглощение Au).

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 (см. рис. 4.7). 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.

#### 4.6 Исследование изменения свойств поверхностных плазмон-поляритонных состояний вблизи порога перколяции

Для исследования динамики свойств поверхностных плазмон-поляритонных резонансных состояний при перколяционном переходе использован метод возбуждения и регистрации поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с использованием призмного ввода по классической схеме Кретчмана [41].

Исследования ППР проводились на образце плёнки Au/SiO<sub>2</sub>, синтезированной с градиентом эффективной толщины  $h_{eff}$  с использованием метода «тонкой заслонки». Исследования проводились в различных точках вдоль градиента  $h_{eff}$  (рис. 4.13).

На рисунке 4.13а,б представлены резонансные кривые зависимости интенсивности отражённого луча от угла падения (в легенде указано значение  $h_{eff}$  в точке исследования), нормированные на интенсивность падающего луча (угловая рефлектометрия). Видно, что для всех участков исследования наблюдается минимум связанный с возбуждением плазмонного резонанса [120]. При этом неоднородное уширение резонансной линии на самых тонких участках  $h_{eff}$  свидетельствует о гранулированной (островковой) структуре сверхтонкого участка пленки [121].

На рисунках 4.13в,г,д,е показаны зависимости основных параметров плазмонного резонанса от эффективной толщины плёнки  $h_{eff}$ , такие как: резонансный угол, длина волны резонансного плазмон-поляритона, нормированная интенсивность отражённого луча в условии резонанса (глубина резонансного пика) и показатель добротности резонанса. Показатель добротности ППР представлен как  $k/\Delta k$ , где  $k$  – волновое число резонансной плазмон-поляритонной волны, а  $\Delta k$  – разброс волновых чисел на полувысоте резонансной линии.

Обнаружено, что совокупности всех точек на графиках (рис. 4.13в,г,д,е) можно условно разделить на три группы с характером зависимости от  $h_{eff}$  близким к линейному. Очевидно, что подобные группы точек связаны со структурными особенностями покрытия на разных стадиях перколяционного перехода, при которых возбуждаются поверхностные плазмон-поляритонные волны.

Видно, что на участке градиента  $h_{eff}$  в диапазоне 7 – 14,5 нм наблюдаются чёткие резонансные линии ППР, что свидетельствует о высокой структурной однородности плёнки. Резонансный угол и, соответственно, длина волны резонансного плазмон-поляритона при этом меняются незначительно (в пределах 1%), а добротность ППР несколько уменьшается (ширина резонансного пика растёт) с уменьшением толщины плёнки Au.

В диапазоне  $h_{eff} = 2 - 6$  нм величина  $\theta_{res}$  существенно увеличивается ( $\lambda_{p-p}$  уменьшается) с уменьшением  $h_{eff}$ . При этом характер изменения добротности резонансного пика  $Q$  при уменьшении  $h_{eff}$  аналогичен предыдущему участку и отличается лишь углом наклона. Подобные отличия параметров резонанса связаны с изменениями в структуре плёнке и свидетельствуют о появлении в ней нанонеоднородностей, т.е. плёнка находится в окрестности порога перколяции.

При значениях  $h_{eff}$  менее 2 нм, структура плёнки является наноостровковой, что подтверждается видом резонансных кривых и отражается в свойствах резонанса. В данном случае видно, что с уменьшением  $h_{eff}$  резонансный угол резко возрастает и соответственно  $\lambda_{p-p}$  уменьшается.

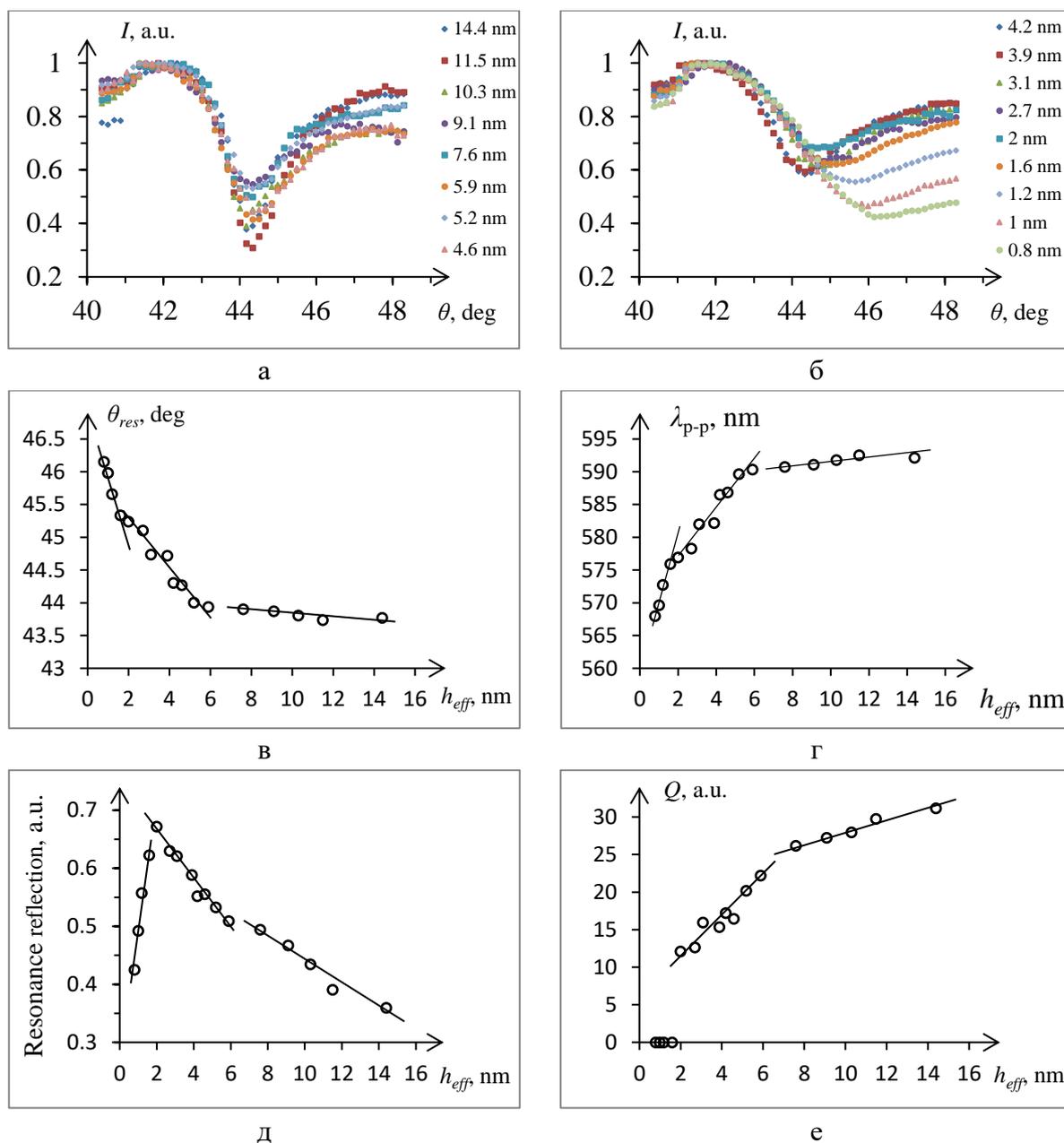


Рис. 4.13. Резонансные кривые ППР в плёнке Au/SiO<sub>2</sub> на различных участках вдоль градиента  $h_{eff}$  (а, б). Зависимость резонансного угла ППР (в), длины резонансной плазмон-поляритонной волны (г), коэффициента отражения при условии резонанса (д), показателя добротности резонансных пиков ППР (е) от  $h_{eff}$ .

Также при значении толщины плёнки менее 2 нм наблюдается резкий спад коэффициента отражения с уменьшением  $h_{eff}$ . Это свидетельствует об эффективном взаимодействии света с гранулированной (островковой) структурой плёнки. Добротность резонанса в данном случае определить невозможно (условно принята за 0). Возможным объяснением этого эффекта является возбуждение ЛПР (локализованных плазмонов) на отдельных «изолированных» островках. Таким образом коэффициент отражения будет уменьшаться с толщиной, т.к. вероятность

образования изолированных островков с уменьшением  $h_{eff}$  будет увеличиваться, а значит будет увеличиваться эффективность возбуждения локализованных мод.

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

#### Краткие выводы

Исследования электрической проводимости тонких плёнок Ti и Pt вблизи порога перколяции показали, что при конденсации на подложку (прямой перколяционный переход) проводимость выше порога перколяции хорошо описывается в рамках классической теории со значением порога перколяции близким к теоретическому: 0.48 для титана и 0.43 для платины. Проводимость плёнок ниже порога перколяции имеет отклонение от классической теории и описывается в рамках активационной (прыжковой) проводимости с учётом квантовых эффектов.

При обратном перколяционном переходе (термоактивированная грануляция плёнки) наблюдается температурный гистерезис проводимости, вызванный необратимыми изменениями в структуре плёнке при образовании самоорганизующихся наноструктур. При этом после грануляции (ниже порога перколяции) проводимость плёнки имеет активационный характер, что наглядно продемонстрировано при повторных циклах «нагрева-охлаждения».

Оптическое поглощение в тонких плёнках Au/GGG при прямом перколяционном переходе изменяется с резонансного плазмонного (ниже порога) на объёмное (выше порога). Перколяционный переход при этом наблюдается в виде «размытия» спектральных минимумов, обусловленных поглощением энергии в результате резонансного возбуждения локализованных плазмонов. Исследование прямого перколяционного перехода в плёнке Au/GGG по изменению коэффициента экстинкции в отсутствие плазмонного резонанса показало хорошее согласование с классической теорией при пороговом значении  $x_c = 0.45$ , что соответствует значению толщины плёнки  $h_{eff} \approx 3$  нм.

Оптические свойства тонких плёнок при обратном перколяционном переходе характеризуются изменением типа поглощения с объёмного (выше порога перколяции) на резонансное (ниже порога перколяции), при этом спектральное положение плазмонного резонанса существенно зависит от эффективной толщины покрытия, которое определяет размеры самоорганизующихся плазмонных наночастиц.

Анализ изменения параметров поверхностного плазмон-поляритонного резонанса, возбуждаемого методом Кретчмана в окрестности перколяционного перехода в плёнке Au/SiO<sub>2</sub>, показал, что при изменении структуры плёнки от островковой к сплошной существенно меняется как вид резонансных кривых, так и параметры резонансного пика. В частности, ниже порога перколяции наблюдается значительное поглощение возбуждающего луча в широком диапазоне углов падения, что соответствует возбуждению преимущественно локализованных плазмонных колебаний в наночастицах. Выше порога перколяции по мере увеличения степени однородности покрытия наблюдается уменьшение ширины (увеличение добротности) и увеличение высоты резонансной линии, что соответствует резонансному возбуждению распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонных волн. Для плёнки Au/SiO<sub>2</sub> прямой перколяционный переход от островковой к сплошной структуре плёнки (порог перколяции) наблюдается при  $h_{eff} \approx 2$  нм.

## Глава 5

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СВЕРХТОНКИХ ПЛЁНОК НИЖЕ ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ

## 5.1 Рекомбинационный нанокатализ на Pt и Pd катализаторах.

Используемые в данной работе платина и палладий являются достаточно известными катализаторами реакции рекомбинации атомарного водорода. Как было показано в главе 1 электронный и фононный спектры наночастицы зависят от её размера (количества элементарных ячеек) и для малых частиц имеют дискретную структуру. При рекомбинации атомов (радикалов) на поверхности нанокатализатора выделяется порция энергии. Эта энергия должна аккомодировать по электронному или фононному каналам, однако, вследствие дискретности фононного и электронного энергетических спектров нанокатализатора не всякая порция энергии может быть им поглощена. Основным следствием такого эффекта является селективность нанокатализаторов по отношению к реакциям с разным энергетическим выходом. Именно это свойство существенно отличает нанокатализаторы от макрокатализаторов, для которых энергетический спектр электронов и фононов является квазинепрерывным.

То есть, изменяя размеры каталитически активных наноструктур можно, соответственно, изменять активность нанокатализатора по отношению к конкретной реакции (в нашем случае это реакция рекомбинации атомарного водорода). Очевидно, что такое изменение активности должно иметь осциллирующий характер.

Исследуемые образцы были изготовлены в виде nanoостровковых плёнок с градиентом эффективной толщины, осаждённых на фторопластовую (поли-тетра-фтор-этилен) подложку. Перед осаждением каталитически активного покрытия подложки были обработаны ацетоном, этанолом и выдержаны не менее суток в вакууме ( $10^{-3}$  Па). Nanoостровковые покрытия были получены методом термического вакуумного осаждения с использованием метода «тонкой заслонки» (см. подраздел 2.2) для формирования градиента  $h_{eff}$ .

После напыления образец плёнки в области градиента разделяли на 6 полос размером  $20 \times 6$  мм. Таким образом каждая полоса содержала покрытие с разной структурой. Полученные образцы сворачивали в кольцо диаметром 6 мм и размещали в исследуемой установке, как показано на рис. 2.13. В качестве исследуемых объектов были использованы nanoостровковые покрытия платины (Pt) и палладия (Pd).

В ходе лабораторных исследований было выявлено, что количество свободных радикалов, которые достигают рекомбинационного датчика после взаимодействия с катализатором, существенно зависит от давления молекулярного водорода в реакционном объёме. Поэтому для воссоздания параметров эксперимента была выбрана следующая методика. После откачки воздуха в реакционной камере до значения давления остаточных газов порядка 1 Па в разрядную трубку через расходомер напускался молекулярный водород до значения давления порядка 100 Па. После прекращения подачи молекулярного водорода фиксировалось изменение показаний контрольного и «нулевого» рекомбинационных датчиков со временем по мере откачивания реакционного объёма. В качестве контрольной точки была использована точка максимума разницы показаний контрольного и «нулевого» рекомбинационных датчиков. Опыты производились сериями по три раза, результат усреднялся.

На рис. 5.1 показан график изменения со временем разницы показаний контрольного и «нулевого» рекомбинационных датчиков при исследовании чистой подложки без напыления.

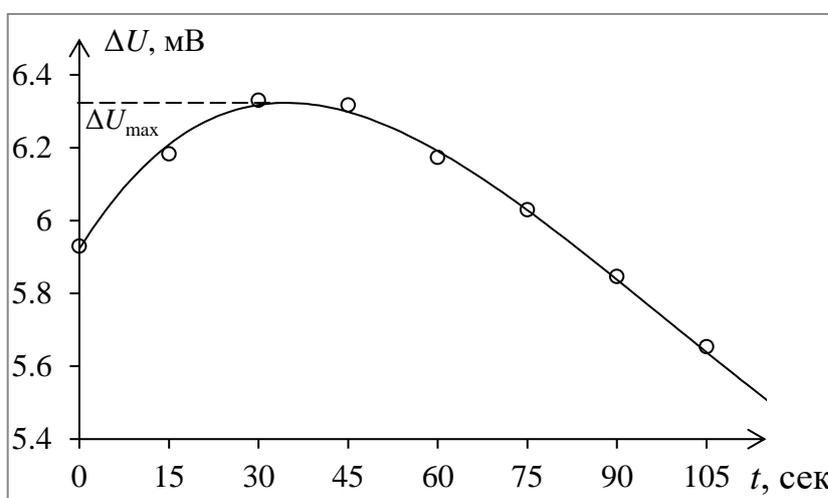


Рис. 5.1. График изменения со временем разницы показаний контрольного и «нулевого» рекомбинационных датчиков при исследовании чистой подложки.

Результаты исследования каталитической активности наноструктурированных плёнок Pt и Pd в разных участках зоны «полутени» показаны на рис. 5.2.

Первый номер образца отвечает самому «толстому» покрытию, шестой – самому тонкому. На графике по оси ординат для удобства преднамеренно отложена

отрицательная величина  $-\Delta U$ , поскольку с физической точки зрения увеличения показаний датчика отвечает уменьшению активности исследуемого катализатора.

Как видно из рисунка каталитическая активность исследуемых покрытий для разных участков зоны «полутени» носит осцилляционный характер. Такая зависимость, как уже отмечалось, может быть объяснена в рамках зонной теории и теории динамики решётки с учётом дискретности электронных и фононных энергетических спектров наночастиц (квантовых точек).

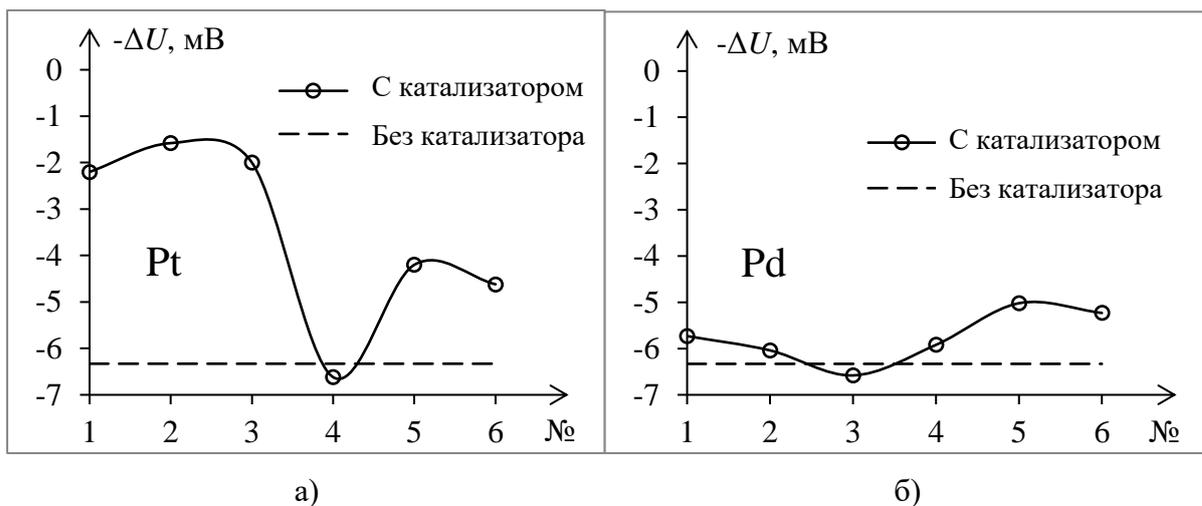


Рис. 5.2. Изменение разницы показаний контрольного и «нулевого» рекомбинационных датчиков при уменьшении размеров каталитических наночастиц (от номера участка зоны «полутени») при исследовании каталитических свойств: платины Pt (а) и палладия Pd (б).

То есть может существовать наночастица, электронный и фононный энергетические спектры которой не позволяют ей поглотить порцию энергии рекомбинации радикалов. Поскольку эти спектры зависят от размера частицы (количества атомов), то следует ожидать, что при постепенном изменении размера наночастицы её каталитические свойства будут периодически изменяться. Именно этот результат мы и наблюдаем.

Анализируя зависимости на рис. 5.2 можно заметить следующие закономерности. Во-первых, оба графика имеют характерный минимум, который отображает очень низкую каталитическую активность nanoостровкового покрытия. Во-вторых, оба минимума лежат ниже уровня каталитической активности чистой подложки.

Как известно фторопласт относится к категории материалов с самой низкой рекомбинационной способностью, потому полученные результаты можно объяснить следующим. Поверхность фторопластовой подложки может содержать многочисленные микродефекты (царапины, поры, и тому подобное) на которых преимущественно происходит адсорбция свободных радикалов и которые таким образом выступают в качестве центров захвата и рекомбинации. То есть наличие таких дефектов приводит к увеличению рекомбинационной способности фторопласта.

При осаждении металла на поверхность фторопласта скорее всего будет реализован островковый механизм роста покрытия Вольмера–Вебера. В таком случае вышеупомянутые дефекты на поверхности фторопластовой подложки будут выступать в качестве преимущественных зон для роста островков, то есть осажденный металл будет заполнять дефекты поверхности. Если будут выполнены условия минимума рекомбинационной способности нанокатализаторов, то такое наноструктурное покрытие будет выступать в роли модифицирующего, по отношению к рекомбинационной способности поверхности. Все это, очевидно, приведёт к общему уменьшению каталитической (рекомбинационной) способности поверхности фторопласта, модифицированной наночастицами, по сравнению с «чистой» поверхностью. Это также объясняет одинаковую глубину залегания минимумов для платины и палладия (глубина определяется не материалом покрытия, а структурой поверхности подложки, которую модифицируют).

Кроме всего вышесказанного стоит отметить, что для платины при уменьшении количества осаждённого материала общая каталитическая активность в среднем уменьшается, а для палладия наоборот растёт.

Поскольку каталитическая активность наноструктурированного покрытия влияет на количество свободных радикалов, которые достигают датчика возникает вопрос как именно показания датчика связаны с концентрацией этих свободных радикалов. Исходя из методики проведения эксперимента можно сделать предположение, что в момент максимального разогрева каталитически активной платиновой нити датчика вся система в течение малого, но конечного, промежутка времени находится в состоянии термодинамического квазиравновесия. На основе этого предположения рассмотрим следующую модель.

Сигналом датчика является ЭДС термопары, которая соединена с платиновой нитью. Поэтому изменение термо-ЭДС при изменении температуры нити (с учётом [31, 34, 122]) можно записать как:

$$dU = \gamma(T)dT, \quad (5.1)$$

где  $\gamma(T)$  - коэффициент пропорциональности характерный для конкретного датчика (не путать с коэффициентом термо-ЭДС вообще).

Тогда полная разница потенциалов может быть определена путем интегрирования уравнения (5.1):

$$\Delta U = \int \gamma(T)dT \quad (5.2)$$

Тепловой поток, который идёт от нагретой нити определяется уравнением теплопереноса:

$$\vec{q} = -\partial(T) \cdot \overrightarrow{gradT}, \quad (5.3)$$

где  $\partial(T)$  – коэффициент теплопроводности среды.

В условиях равновесия поток тепла от нити равняется потоку тепла, который ей передаётся. Приняв к сведению, что тепло передаётся к нити порциями за счёт рекомбинации радикалов можно записать:

$$q' = N_r E_0 \mu(T), \quad (5.4)$$

где  $N_r$  - количество актов рекомбинации на единичной поверхности нити в единицу времени,  $E_0$  - теплота реакции рекомбинации пары радикалов  $\mu(T)$  – коэффициент аккомодации энергии. Здесь:

$$N_r = \sigma(T) jN + k(T)N^2, \quad (5.5)$$

где  $\sigma(T)$  – эффективное сечение реакции ударной рекомбинации по механизму Ридила-Или,  $j$  - плотность потока свободных атомов,  $k(T)$  – константа скорости реакции реакции рекомбинации по механизму Ленгмюра-Хиншелвуда,  $N$  - концентрация адсорбируемых на поверхности атомов.

Если принять допущение о незначительных изменениях температуры нити (коэффициенты, которые зависят от температуры рассматривать как константы), то из

(5.2) – (5.5), решая квадратное уравнение, можно получить приближённую формулу зависимости поверхностной концентрации радикалов от ЕДС-сигнала датчика:

$$N = -\frac{\sigma j}{2} + \frac{1}{2} \left( \sigma^2 j^2 + 4 \frac{\partial \cdot k}{\gamma E_0 \mu} \Delta U \right)^{1/2} \quad (5.6)$$

С другой стороны, поверхностная концентрация радикалов может быть определена из классической теории адсорбции Ленгмюра когда. изменение количества адатомов на поверхности (кинетика адсорбции) определяется из соотношения [6]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N^* - N) - \beta N, \quad (5.7)$$

где  $N$  – поверхностная концентрация адатомов,  $N^*$  – поверхностная концентрация адсорбционных центров,  $P$  – давление пара,  $t$  – время.

$$\alpha = \frac{\chi s}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (5.8)$$

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{q}{kT}}, \quad (5.9)$$

где  $m$  – масса адатома,  $s$  – его эффективная площадь ( $s=1/N^*$ ),  $\chi$  – вероятность адсорбции адатома на адсорбционном центре,  $\beta$  – вероятность десорбции адатома за единицу времени (величина  $\tau=1/\beta$  – среднее время нахождения адатома в адсорбированном состоянии),  $q$  – энергия связи адатома с адсорбционным центром,  $\beta_0$  – предэкспоненциальный множитель суть которого – вероятность десорбции при  $q=0$ , то есть для конечных интервалов времени можно считать что  $\beta_0=1$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

При условии термодинамического равновесия получим:

$$N = \frac{\alpha(T)P}{\alpha(T)P + \beta(T)} N^* \quad (5.10)$$

Из (5.10) легко выразить парциальное давление радикалов в системе:

$$P = \frac{\beta(T)N}{\alpha(T)(N^* - N)} \quad (5.11)$$

На рис. 5.3 показан вид зависимости  $P(\Delta U)$  построенной на основании уравнений (5.6), (5.11). Такую зависимость можно приближённо представить как:

$$P \sim \Delta U^{1/2} \quad (5.12)$$

Для возможности проведения сравнительного анализа экспериментальных результатов, полученных для палладия и платины, нужно ввести безразмерную нормированную величину, которая бы могла характеризовать каталитическую активность образца. Такой относительный показатель каталитической активности на основании (5.12) можно определить через концентрации радикалов как:

$$\xi = \frac{n_k}{n} = \frac{n - n_d}{n} = \frac{\sqrt{\Delta U_0} - \sqrt{\Delta U_i}}{\sqrt{\Delta U_0}}, \quad (5.13)$$

где  $n_k$  – концентрация свободных радикалов, которая теряется при рекомбинации на исследуемом нанокатализаторе;  $n_d$  – концентрация радикалов измеренная датчиком;  $n = n_k + n_d$  – нормирующая постоянная, определённая как концентрация радикалов, которая достигла датчика после рекомбинации на чистой подложке при отсутствии катализатора;  $\Delta U_0$  – ЭДС датчика при отсутствии катализатора;  $\Delta U_i$  – ЭДС датчика при исследовании  $i$ -го образца.

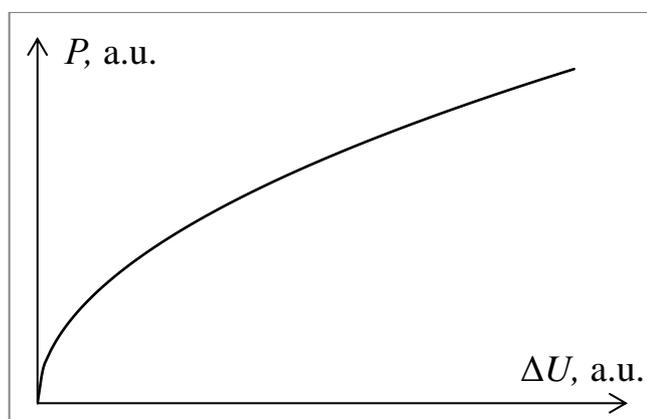


Рис. 5.3. Зависимость  $P(\Delta U)$  для рекомбинационного датчика (приборная кривая).

На рис. 5.4 приведена зависимость безразмерного показателя относительной каталитической активности от номера исследуемой зоны в области «полутени».

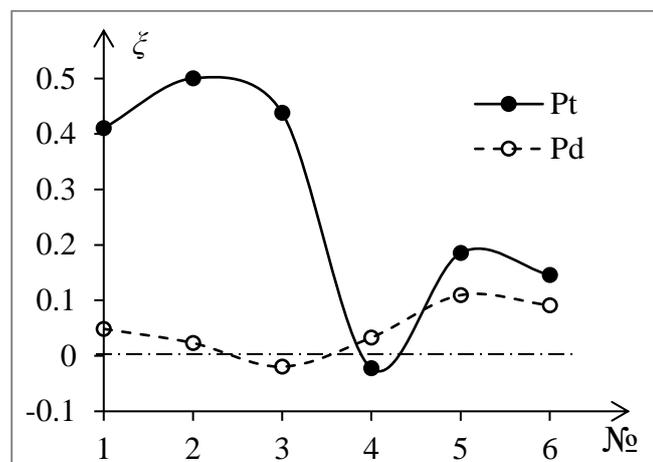


Рис. 5.4. Относительный показатель каталитической активности  $\xi$  (в реакции рекомбинации атомарного водорода) в зависимости от размера каталитических наночастиц (для разных участков зоны «полутени» nanoостровковых плёнок Pt и Pd). 1 участок соответствует «крупным» наночастицам, 6 участок – мелким.

Из представленных результатов для образцов nanoостровковых плёнок (платины Pt и палладия Pd) по отношению к реакции рекомбинации атомарного водорода легко заметить, что существенная разница каталитической активности Pt и Pd имеется лишь для наиболее «толстого» участка зоны «полутени» (около 45%), в то время как для «тонкой» части эта разница существенно уменьшается (порядка 7,5%). Наличие отрицательных минимумов и общая периодичность зависимостей были объяснены выше.

## 5.2 Синтез углеродных нанотрубок на Ni катализаторах.

В данном разделе 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. 5.5 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, среднеквадратичное отклонение составляет 9 нм, распределение достаточно хорошо аппроксимируется Гауссианом.

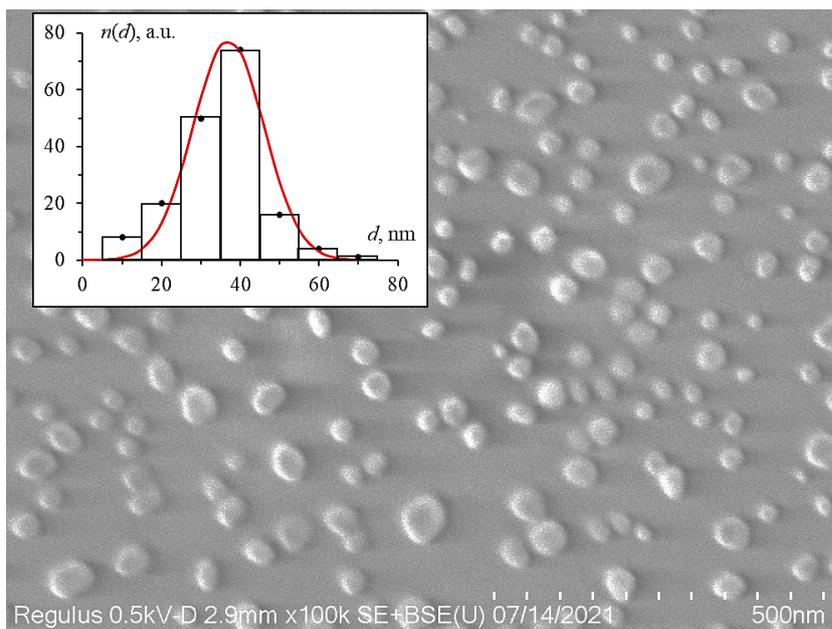
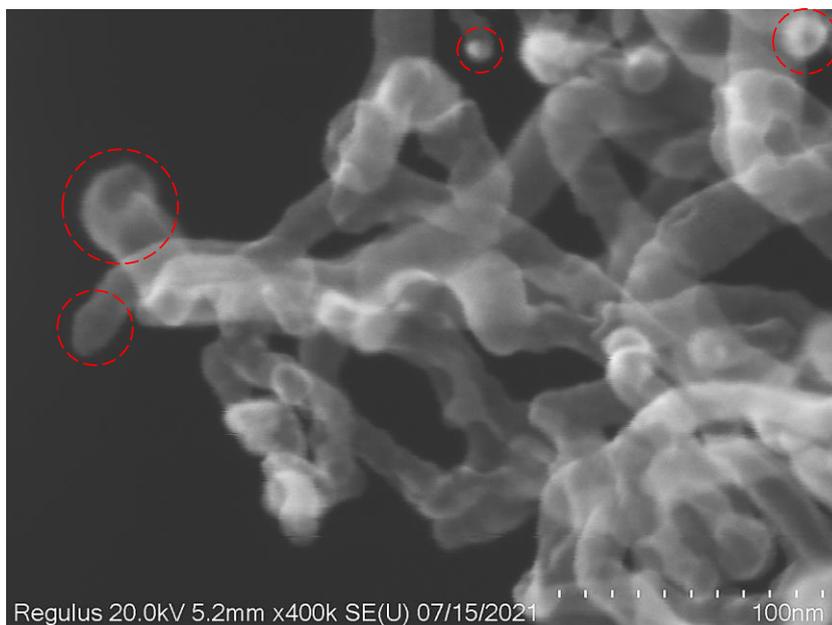


Рис. 5.5. РЭМ-снимок поверхности самоорганизующихся наночастиц Ni на Si подложке. На вставке показано распределение наночастиц по размерам (столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса).

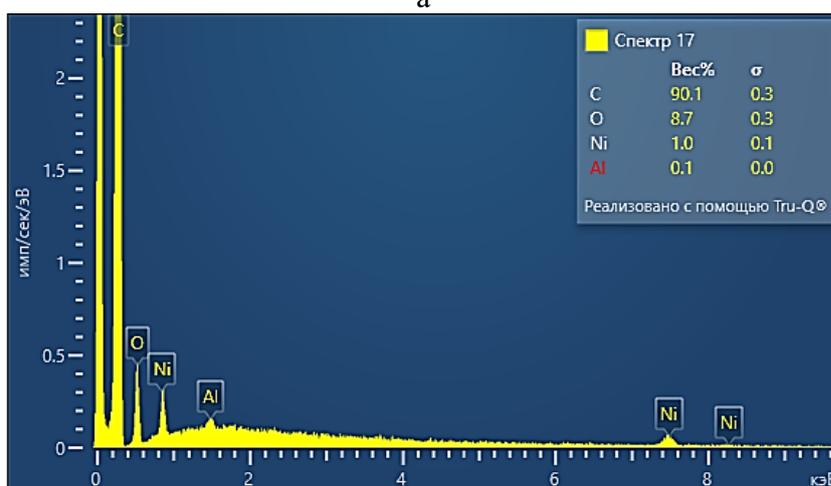
Для исследования на РЭМ углеродные нанотрубки вместе с Ni-катализатором отделялись от Si-подложки и помещались на предметную сетку. Морфология синтезированных УНТ показана на РЭМ-снимке высокого разрешения (рис. 5.6а). Видно, что нанотрубки представляют собой протяжённые структуры различного диаметра от 10 до 20 нм. Концы нанотрубок закрыты сферическими наночастицами Ni-катализатора (примеры на снимке обозначены пунктиром) [123].

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава образца УНТ на Ni-катализаторе (рис. 5.6б) 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).



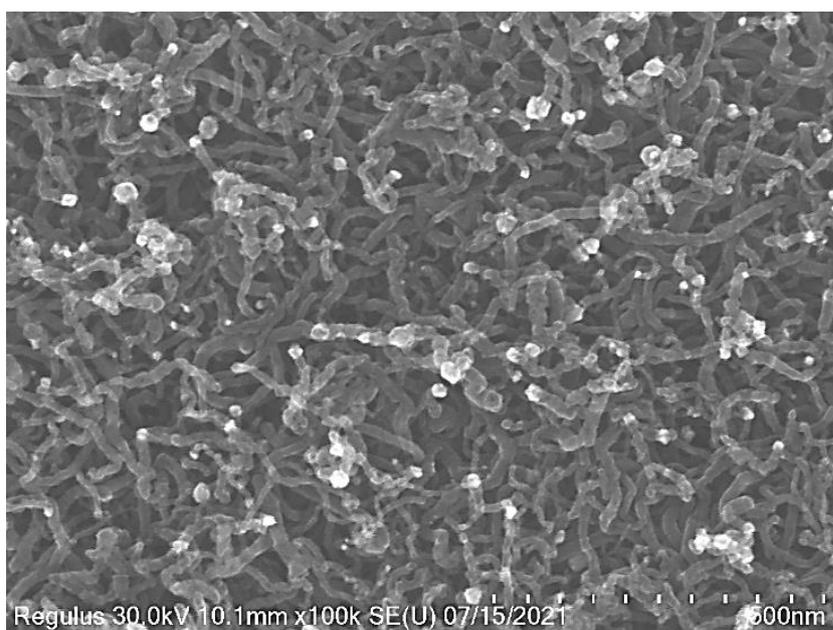
а



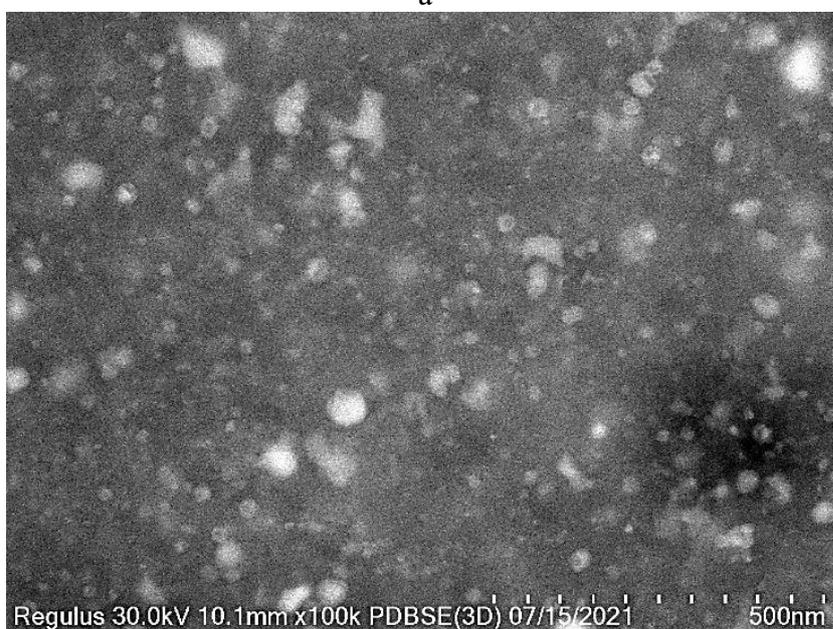
б

Рис. 5.6. РЭМ-исследование параметров УНТ: а – общий снимок морфологии нанотрубок с высоким пространственным разрешением, б – энергодисперсионный рентгеновский микроанализ химического состава образца.

РЭМ исследование корреляции размерных параметров УНТ (диаметр трубки) и Ni-катализатора (диаметр наночастицы) показано на рис. 5.7. Для этого исследование проводилось на одном участке образца при одновременном детектировании вторичных электронов (рис. 5.7а) и отражённых (обратно рассеянных) электронов (рис. 5.7б).



а



б

Рис. 5.7. РЭМ-снимок морфологии УНТ совместно с Ni-катализатором:

а – детектирование вторичных электронов, б – детектирование отражённых электронов

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 между компонентами образца, отличающимися химическим составом (композиционный контраст). Это позволяет визуальнo отличить «тяжёлый» 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 наночастиц катализатора и диаметром нанотрубки.

На рис. 5.8 представлена корреляционная зависимость диаметра нанотрубки  $d_{\text{CNT}}$  от диаметра наночастиц Ni-катализатора  $d_{\text{Ni}}$ , на котором эта трубка выросла.

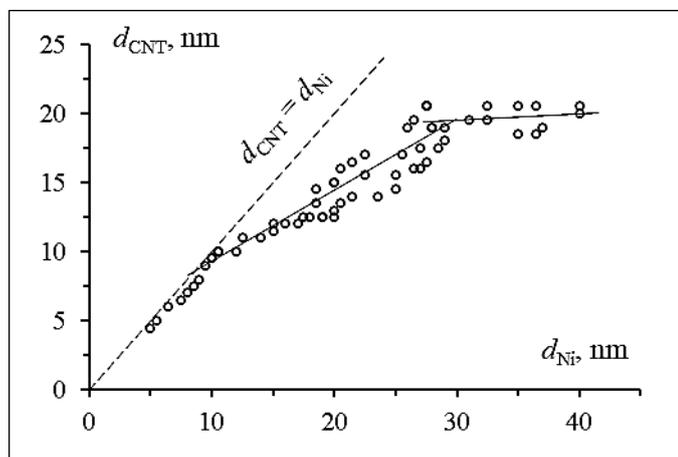


Рис. 5.8. Корреляционная зависимость диаметра УНТ от диаметра наночастиц Ni-катализатора.

Видно, что всю совокупность точек на рис.5.8 можно разбить на три области с близким к линейному характером зависимости  $d_{\text{CNT}} = f(d_{\text{Ni}})$ . Так при малых размерах катализатора ( $d_{\text{Ni}} \leq 10$  нм) диаметр нанотрубки примерно равен диаметру катализатора (разница не превышает 10 %). При этом аппроксимирующая линейная функция  $d_{\text{CNT}} = 0.98d_{\text{Ni}} - 0.57$ , для которой коэффициент достоверности аппроксимации (коэффициент детерминации)  $R^2 = 0.98$ .

При размерах катализатора  $d_{\text{Ni}}$  (диаметре наночастицы) от 10 до 27 нм зависимость  $d_{\text{CNT}} = f(d_{\text{Ni}})$  также близка к линейной, но при этом диаметр трубки существенно меньше диаметра катализатора (точки лежат ниже прямой  $d_{\text{CNT}} = d_{\text{Ni}}$ ). При этом разница между  $d_{\text{CNT}}$  и  $d_{\text{Ni}}$  тем больше, чем больше диаметр катализатора  $d_{\text{Ni}}$  (около 10 % при  $d_{\text{Ni}} = 10$  нм и до 40 % при  $d_{\text{Ni}} = 27$  нм). Уравнение аппроксимирующей прямой в этом случае имеет вид  $d_{\text{CNT}} = 0.51d_{\text{Ni}} + 3.9$ , для которой коэффициент достоверности  $R^2 = 0.82$ .

При значениях диаметра наночастиц катализатора  $d_{\text{Ni}}$  от 27 до 40 нм диаметр УНТ практически не меняется, не превышая значение 21 нм. Данной области соответствует уравнение линейной аппроксимации  $d_{\text{CNT}} = 0.035d_{\text{Ni}} + 18.4$  с достоверностью  $R^2 = 0.74$ .

Существование размерных областей с разным характером зависимости  $d_{CNT}$  от  $d_{Ni}$ , очевидно, обусловлено термодинамическими параметрами синтеза, которые приводят к реализации разных механизмов роста [124–126].

Поскольку в нашем исследовании катализатор представлял собой саморганизующиеся наночастицы металла, полученные при термоотжиге плёнки, то предпочтительным механизмом роста УНТ является «рост на вершине» (англ. tip-growth model) [124]. Следовательно 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 [125]. Таким образом, диаметр наночастиц Ni-катализатора  $d_{Ni} = 10$  нм определяет критический параметр кривизны поверхности, до которого возможно формирование стабильного замкнутого купола фулереноподобного конца ОУНТ.

Вторая точка перехода в окрестности 27–28 нм определяет максимальный диаметр МУНТ, который возможен при заданных термодинамических условиях синтеза. Т.е. 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. 5.5) и при РЭМ-исследовании во вторичных электронах (рис. 5.7б) наблюдаются также крупные наночастицы с диаметром более 40 нм (до 70–80 нм). Однако сравнение и детальный анализ РЭМ-снимков на рис. 5.7а и рис. 5.7б показали, что на крупных ( $d_{Ni} > 40$  нм) наночастицах не происходит синтеза нанотрубок.

#### Краткие выводы

Анализ каталитических свойств сверхтонких металлических плёнок ниже порога перколяции на примере физического рекомбинационного катализа (реакция рекомбинации атомарного водорода) и ростового катализа (каталитический метод синтеза УНТ) показал, что ключевым является размерный фактор самоорганизующихся наночастиц катализатора.

Исследования гетерогенного катализа реакции рекомбинации атомарного водорода на плёнках Pt и Pd ниже порога перколяции выявили осцилляционный характер зависимости каталитической активности от размеров самоорганизующихся наночастиц катализатора (эффективной толщины плёнки). Полученные осцилляции

объясняются в рамках зонной теории и теории динамики решетки твердого тела с учетом дискретности электронных и фононных спектров наночастиц.

Выявлено, что на отдельных участках градиента эффективной толщины плёнок каталитическая активность металлических наночастиц оказывается ниже каталитической активности чистой фторопластовой подложки. Сделано предположение, что отмеченный эффект связан с заполнением многочисленных микродефектов поверхности фторопласта каталитически неактивными наночастицами металла (модификация поверхности).

Сравнительный анализ каталитической активности Pt и Pd выявил что для платины при уменьшении эффективной толщины плёнки (размера наночастиц) общая каталитическая активность в среднем уменьшается, а для палладия наоборот растёт. Поэтому существенная разница каталитической активности Pt и Pd по отношению к реакции рекомбинации атомарного водорода наблюдается лишь для наиболее «толстого» участка градиента (порядка 45%), в то время как для «тонкой» части градиента (для малых наночастиц) эта разница уменьшается (порядка 7.5%).

При исследовании влияния размера наночастиц Ni катализатора на размерные параметры УНТ, синтезированных методом каталитического пиролиза этанола, выявлена корреляция между размерами каталитических наночастиц и диаметром синтезированных нанотрубок. Показано, что в зависимости от размера катализатора можно выделить три диапазона с линейной зависимостью  $d_{\text{CNT}} = f(d_{\text{Ni}})$ , которые соответствуют различным условиям синтеза УНТ.

Так для наночастиц Ni-катализатора размером менее 10 нм диаметр УНТ примерно равен диаметру катализатора. При значениях размера наночастиц катализатора от 10 до 27 нм диаметр УНТ существенно меньше диаметра катализатора (точки лежат ниже прямой  $d_{\text{CNT}} = d_{\text{Ni}}$ ). При этом разница между  $d_{\text{CNT}}$  и  $d_{\text{Ni}}$  тем больше, чем больше диаметр катализатора  $d_{\text{Ni}}$ . При значениях диаметра наночастиц катализатора от 27 до 40 нм диаметр УНТ практически не меняется и не превышает 21 нм. На крупных наночастицах Ni свыше 40 нм синтез нанотрубок не наблюдался.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минайчев В.Е. Вакуумное оборудование для нанесения пленок / Виктор Егорович Минайчев. – М.: «Машиностроение», 1978. – 60 с.
2. Технология тонких пленок: справочник в 2 т. / (под ред. Л.Майссела, Р. Глэнга) [пер с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолок] – М.: “Сов. Радио”, 1977. – Т.1. 1977. - 664 с.
3. Лапшинов Б.А. Нанесение тонких пленок методом вакуумного термического испарения / уч.изд. под ред. Е.С. Резникова. – Москва, 2006. – 31 с.
4. Панфилов Ю. Нанесение тонких пленок в вакууме / Ю. Панфилов // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 3. – С. 76 – 80.
5. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев, А.А. Ремпель – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с. – (Монография).
6. Волькенштейн Ф.Ф. Хемостимулированная люминесценция полупроводников / Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, В.А. Соколов. – М.: Наука, 1976. – 278 с.
7. Baskaran A. Mechanisms of Stranski-Krastanov growth / Arvind Baskaran and Peter Smereka // J. of Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 044321 (6pp).
8. Никифоров А.И. Рост и структура nanoостровков Ge на атомарно-чистой поверхности окиси Si / А.И. Никифоров, В.В. Ульянов, О.П. Пчеляков, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский // Физика твёрдого тела. – 2004. – Т. 46, вып. 1. – С. 80–82.
9. Бембель А.Г. Компьютерное моделирование роста субмикронных островковых плёнок с учётом атомистической структуры твёрдой поверхности / А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь, М.В. Самсонов // Вестник ТвГУ, серия «физика». – 2009. – вып. 6. – С. 98–106.
10. Судзуки К. Аморфные металлы / Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. [пер. с япон. Е.И. Поляка]. – М.: «Металлургия», 1987. – 328 с.
11. Павлов Л.П. Методы измерений параметров полупроводниковых материалов / Л.П. Павлов – М.: Высшая школа, 1987. – 240 с.
12. Козельская А.И. Упругое гофрирование тонких пленок Al на вязкоупругом подслое под действием сжимающих напряжений / Козельская А.И. // XVII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» (Томск), – 2012. – С. 163–164.

13. Proszynski A. Stress modification in gold metal thin films during thermal annealing / Adam Prószyński, Dariusz Chocyk, Grzegorz Gładyszewski // *Optica Applicata*. – 2009. – V. XXXIX, N. 4. – P. 705–710.
14. Шугуров А.Р. Механизмы периодической деформации системы «плёнка-подложка» под действием сжимающих напряжений / А.Р. Шугуров, Панин А.В. // *Физическая мезомеханика*. – 2009. – № 12, вып. 3. – С. 23–32.
15. Chason E. Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models / Eric Chason and Pradeep R. Guduru // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – V. 119. – P. 191101 (12pp).
16. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник / Родерик Э.Х. – М.: Радио и связь, 1982. – 208с.
17. Но К.Т. Palladium silicide formation under the influence of nitrogen and oxygen impurities / К.Т. Но, С.-D. Lien, М.-А. Nicolet. // *J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 57, N. 2. – P. 232–236.
18. Ануфриев Л.П. Технология получения плёнок силицида палладия для мощных диодов Шоттки / Л.П. Ануфриев, В.В. Баранов, Я.А. Соловьёв, М.В. Тарасиков // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2005. – № 4. – С. 55–56.
19. Матюшин В.М. Низкотемпературная диффузия золота в германии под воздействием атомарного водорода / В.М. Матюшин // *Журнал технической физики*. – 1999. – Т. 69, Вып.7. – С. 73 – 76.
20. Матюшин В.М. Низкотемпературная диффузия индия в германии под воздействием атомарного водорода / В.М. Матюшин // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35, Вып.3. – С. 301 – 304.
21. Павлов П.В. Физика твёрдого тела / Павлов П.В., Хохлов А.Ф. – М.: Высшая школа, 2000. – 497с.
22. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела / Ч. Киттель [пер с четв. америк. изд. А.А. Гусева и А.В. Пахнева, под общ. ред. А.А. Гусева] – М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. – 792 с.
23. Tomilin S.V. Mechanism and Conditions of Nanoisland Structures Formation by Vacuum Annealing of Ultrathin Metal Films// S.V. Tomilin, A.S. Yanovsky // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2013. – Vol. 5, No 3. – P. 03014 (8pp).
24. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. Учебное пособие. 2-е изд. М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
25. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. 2-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232с.

26. Ramirez L.S. Inverse percolation by removing straight rigid rods from triangular lattices / L.S. Ramirez, P.M. Centres and A.J. Ramirez-Pastor // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, – 2017. – V. 2017. – P. 113204.
27. Ramirez L. S. Standard and inverse site percolation of straight rigid rods on triangular lattices: Isotropic and perfectly oriented deposition and removal / L. S. Ramirez, P. M. Pasinetti, W. Lebrecht, and A. J. Ramirez-Pastor // *Journal of Physical Review E*, – 2021. – V. 104. – P. 014101.
28. Ramirez L. S. Analytical approximation of the inverse percolation thresholds for dimers on square, triangular and honeycomb lattices / L. S. Ramirez, P.M. Centres, A.J. Ramirez-Pastor and W. Lebrecht // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, – 2019. – V. 2019. – P. 113205.
29. Garet O. Percolation Transition for Some Excursion Sets / O. Garet // *Electronic journal of probability*, – 2004. – V. 9. – P. 255–292.
30. Новиков Д.В. Текстура поверхности и перколяционные эффекты в микропористых ориентированных плёнках полиолефинов // Д.В. Новиков, И.С. Курындин, V. Bukosek, Г.К. Ельяшевич // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54, № 11. – С. 2176–2182.
31. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела / Ч. Киттель [пер с четв. америк. изд. А.А. Гусева и А.В. Пахнева, под общ. ред. А.А. Гусева] – М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. – 792 с.
32. Варганян Т.А. Оптические проявления самодиффузии атомов по поверхности наночастиц серебра // Т.А. Варганян, Н.Б. Леонов, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов // *Оптика и спектроскопия*. – 2009. – Т. 106, № 5. – С. 776–779.
33. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. Учебное пособие. 2-е изд. М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
34. Шалимова К.В. Физика полупроводников / Шалимова К.В. – М.: Энергоатомиздат, 1985. — 392 с.
35. В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, А.Л. Данилюк, Е.А. Уткина. Нанoeлектроника: теория и практика [2-е изд., перераб. и доп.]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, (2013). 366 с.
36. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Комник Ю.Ф. – М.: Атомиздат, 1979. – 264с.
37. Салихов Р.Б. Перенос заряда в тонких полимерных пленках / Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, А.А. Бунаков // *Физика твердого тела*. – 2007. – № 1. – С.179 – 183.

38. Фатеев М.П. Теория прыжкового переноса в неупорядоченных системах / М.П. Фатеев // Физика твердого тела. – 2010. – № 6. – С. 1053 – 1059.
39. Болтаев А.П. Активационная проводимость в островковых металлических пленках / А.П. Болтаев, Н.А. Пенин, А.О. Погосов, Ф.А. Пудонин // ЖЭТФ. – 2004. - № 4. – С. 954 – 961.
40. Киттель Ч. Квантовая теория твёрдых тел / Ч. Киттель [Пер. с англ. А.А. Гусева]. – М.: Наука. – 1976. – 492 с.
41. Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения / Стефан А. Майер [Пер. с англ. Т.С. Нечаевой, Ю.В. Колесниченко, под ред. С.С. Савинского]. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2011. – 296 с.
42. Булыгина Е.В. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование / Булыгина Е.В., Макарчук В.В., Панфилов Ю.В., Оя Д.Р., Шахнов В.А. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2006. – 80 с.
43. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц / Непийко С.А. – К.: Наукова думка, 1985. – 247с. – (Монография).
44. Гладских И.А. Оптические и фотоэлектрические свойства самоорганизованных плазмонных наноструктур: дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.05 “Оптика” / Гладских Игорь Аркадьевич – СПб., 2014. – 100 с.
45. Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий / Г.В. Розенберг. – Москва, 1958. – 570 с.
46. McPeak K.M. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes / Kevin M. McPeak, Sriharsha V. Jayanti, Stephan J. P. Kress, Stefan Meyer, Stelio Iotti, Aurelio Rossinelli, and David J. Norris // ACS Photonic. – 2015. – V. 2, N. 3. – P. 326–333.
47. Костюкевич Е.В. Оптимизация эксплуатационных характеристик преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса / Е.В. Костюкевич, С.А. Костюкевич // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2014, – Вып. 49. – С. 60–68.
48. Белотелов В.И. Плазмонные гетероструктуры и фотонные кристаллы с перестраиваемыми оптическими свойствами / Диссертация на соиск. уч. ст. доктора физ.-мат. наук, спец. 01.04.03 — радиофизика. – М. – 2012. – 301 с.
49. Kolwas K. Plasmonic abilities of gold and silver spherical nanoantennas in terms of size dependent multipolar resonance frequencies and plasmon damping rates / K. Kolwas and A. Derkachova // Opto-Electr. Rev. – 2010. – V. 18, N. 4. – P. 421 (16pp).
50. Wriedt T. The Mie Theory / W. Hergert and T. Wriedt // Springer Series in Optical Sciences. – 2012. – V. 169. – P. 53 – 71.

51. КЛИМОВ В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов // УФН. – 2008. – Т. 178, № 8. – С. 875–880.
52. Voronov V.V. Internal segregation of nanoparticles irradiated by laser radiation / V. V. Voronov, P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, G. A. Shafeev // JETP Lett. – 2004. – V. 80, N. 11. – P. 811–813.
53. Kelly K.L. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment / K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao and George C. Schatz // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 668-677.
54. Барышев А.В. Магнитооптические эффекты в магнитных и плазмонных наноструктурах / Диссертация на соиск. уч. ст. доктора физ.-мат. наук, спец. 01.04.07 – физика конденсированного состояния. – СПб. – 2016. – 194 с.
55. 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).
56. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с. – (Монография).
57. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 224 с. – (Монография).
58. Ерёмин В.В. Нанохимия и нанотехнологии. Профильное обучение.: учебное пособие / В. В. Ерёмин, А. А. Дроздов. — М.: Дрофа, 2009. — 110 с.
59. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела (Том 1). – М.: Мир, 1979. – 458 с.
60. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. – М.: "Высшая школа", 1977 – 288 с.
61. R. S. Ruoff, D. Qian, W. K. Liu, Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements // C. R. Physique, 4, 993 (2003).
62. J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes // Appl. Phys. A, 69, 255 (1999).
63. Zh. Han, A. Fina, Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review // Progress in Polymer Science, 36, 914 (2011).
64. Haikuan Dong, Zh. Fan, P. Qian, T. Ala-Nissila, Y. Su, Thermal conductivity reduction in carbon nanotube by fullerene encapsulation: A molecular dynamics study // Carbon, 161, 800 (2020).
65. B. Earp, D. Dunn, J. Phillips, R. Agrawal, T. Ansell, P. Aceves, I. D. Rosa. W. Xin, C. Luhrs, Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through

copper addition using reduction expansion synthesis // *Materials Research Bulletin*, 131, 110969 (2020).

66. P. R. Bandaru, *Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures // Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 1 (2007).

67. I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Yu. N. Parkhomenko, L. V. Kozhitov, *Carbon nanotubes: Sensor properties. A review // Modern Electronic Materials*, 2, 95 (2016).

68. V. V. Barkaline, A. S. Chashynski, *Adsorption Properties of Carbon Nanotubes from Molecular Dynamics Viewpoint // Rev. Adv. Mater. Sci.* 20, 21 (2009).

69. И. Г. Ширинкина, И. Г. Бродова, Д. Ю. Распоиенко, Р. В. Мурадымов, Л. А. Елшина, Е. В. Шорохов, С. В. Разоренов, Г. В. Гаркушин, *Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия // ФММ*, 121 (12), 1297 (2020).

70. D. D. Saputri, A. M. Jan'ah, T. E. Saraswati, *Synthesis of Carbon Nanotubes (CNT) by Chemical Vapor Deposition (CVD) using a biogas-based carbon precursor: A review // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 959, 012019 (2020).

71. L. C. Qin, *CVD synthesis of carbon nanotubes // Journal of Materials Science Letters*, 16, 457 (1997).

72. A. Magrez, J. W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, L. Forró, *Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth // Materials*, 3, 4871 (2010).

73. С. В. Булярский, Е. П. Кицюк, А. В. Лакалин, А. А. Павлов, Р. М. Рязанов. *Растворимость углерода в никелевом катализаторе при росте углеродных нанотрубок // Микроэлектроника*, 49 (1), 27 (2020).

74. Д. В. Красников, А. Н. Шмаков, В. Л. Кузнецов, А. В. Ищенко. *На пути к оптимизации свойств многослойных углеродных нанотрубок через in situ и ex situ исследования механизма их роста // Журнал структурной химии*, 57 (7), 1515 (2016).

75. M. W. Lee, M. A. Sh. M. Haniff, A. Sh. Teh, D. C. S. Bien, S. K. Chen. *Effect of Co and Ni nanoparticles formation on carbon nanotubes growth via PECVD // Journal of Experimental Nanoscience*, 10 (16), 1232 (2015).

76. Zh. Yu, D. Chen, B. Totdal, A. Holmen. *Effect of catalyst preparation on the carbon nanotube growth rate // Catalysis Today*, 100 (3–4), 261 (2005).

77. N. Tripathi, V. Pavelyev, S. S. Islam. *Tunable growth of single-wall CNTs by monitoring temperature increasing rate // Int. Nano Lett.*, 8, 101 (2018).

78. J. C. Burgos, H. Reyna, B. I. Yakobson, P. B. Balbuena. *Interplay of Catalyst Size and Metal–Carbon Interactions on the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. C*, 114 (15), 6952 (2010).

79. H. K. Jung, H. W. Lee. Effect of Catalytic Layer Thickness on Diameter of Vertically Aligned Individual Carbon Nanotubes // *Journal of Nanomaterials*, 2014, 270989 (2014).
80. H. Shahivandi, M. Vaezzadeh, M. Saeidi. Theoretical Study of Effective Parameters in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes // *Phys. Stat. Solid. A*, 214 (11), 1700101 (2017).
81. J. Sengupta, Ch. Jacob, The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition // *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 457 (2010).
82. O. V. Yazyev, A. Pasquarello, Effect of Metal Elements in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, 100, 156102, (2008).
83. M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, F. Börrnert, F. Schäffel, I. Ibrahim, K. Cendrowski, G. Simha-Martynkova, D. Plachá, E. Borowiak-Palen, G. Cuniberti, B. Büchner, Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles // *Nanoscale Research Letters*, 6, 303 (2011).
84. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / Рид С.Дж.Б. – М.: Техносфера, 2008. – 232с.
85. Ключев В.В. Неразрушающий контроль и диагностика нанотехнологий и наноматериалов / В.В. Ключев, В.И. Матвеев // *Контроль. Диагностика*. – 2010. – № 10. – С. 3–13.
86. Перекрёстов В.И. Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия / В.И. Перекрёстов, А.В. Коропов, С.Н. Кравченко // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, Вып. 6. – С. 1131–1136.
87. Yang J. Self-assembled growth of cubic silicon carbide nano-islands on silicon / Jianshu Yang, Xuesen Wang, Guangjie Zhai, Nelson Cue, Xun Wang // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – N. 224. – P. 83–88.
88. Балюба В.И. Сенсоры аммиака на основе диодов Pd-n-Si / В.И. Балюба, В.Ю. Грицык, Т.А. Давыдова [и др.] // *Физ. и техн. полупроводников*. – 2005. – Т. 39, № 2. – С. 285–288.
89. Громов Д.Г. Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких плёнок меди / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов // *Физика твёрдого тела*. – 2007. – Т. 49, Вып. 1. – С. 172–178.
90. Громов Д.Г. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51, Вып. 10. – С. 2012–2021.

91. Shim E.S. Annealing effect on the structural and optical properties of ZnO thin film on InP / Eun Sub Shim, Hong Seong Kang, SeongSik Pang, Jeong Seok Kang, Ilgu Yun, Sang Yeol Lee // *Materials Science and Engineering B*. – 2003. – N. 102. – P. 366–369.
92. Kalpana H.M Influence of annealing and thickness on the electrical properties of invar36 thin film for strain gauge applications / H.M Kalpana, V. Siddeswara Prasad and M.M Nayak // *International Journal of Thin Films Science and Technology*. – 2013. – V. 2, N. 3. – P. 155–161.
93. Habibi M.H. The Effect of Annealing on Structural, Optical and Electrical Properties of Nanostructured Tin Doped Indium Oxide Thin Films / Mohammad Hossein Habibi and Nasrin Talebian // *Acta Chim. Slov.* – 2005. – N. 52. – P. 53–59.
94. Parihar U. Effect of Film Thickness and Annealing on the Structural and Optical Properties of CuInAlSe<sub>2</sub> Thin Films / U. Parihar, N. Padha and other // *Proceedings of The International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties” (Alushta, AR Crimea)*, – 2013. – V. 2, N. 1. – P. 01PCSI29 (6 pp.).
95. Raoufi D. Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures / DavoodRaoufi, Ahmad Kiasatpour, Hamid Reza Fallah, Amir Sayid Hassan Rozatian // *Applied Surface Science*. – 2007. – N. 253. – P. 9085–9090.
96. Raoufi D. The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films / DavoodRaoufi, Taha Raoufi // *Applied Surface Science*. – 2009. – N. 255. – P. 5812–5817.
97. Choi H.Y. Preparation of Gold Nanoisland Arrays from Layer-by-Layer Assembled Nanoparticle Multilayer Films / Hyung Y. Choi, Michael S. Guerrero, Michael Aquino, Chuhee Kwon and Young-Seok Shon // *Bull. KoreanChem. Soc.* – 2010. – V. 31, N. 2. – P. 291–297.
98. Lim D. G. The Effect of Heat Treatment on the Morphological and Electrical Properties of Aluminum-Doped Zinc-Oxide Films / D. G. Lim, G. S. Kang, S. I. Kwon and J. H. Yi // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2007. – V. 51, N. 3. – P. 1073–1075.
99. Гусев С.А. Влияние термического отжига на магнитные свойства тонких плёнок сплава Co–Pd / С.А. Гусев, Ю.Н. Ноздрин, Б.Д. Розенштейн, А.Е. Целев // *ЖТФ*. – 1998. – Т. 68, № 4. – С. 66–70.
100. Patil V. Effect of Annealing on Structural, Morphological, Electrical and Optical Studies of Nickel Oxide Thin Films / VikasPatil, Shailesh Pawar// *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. – 2011. – N. 1. – P. 35–41.
101. Mei Y.F. Formation of Si-based nano-island array on porous anodic alumina / Y.F. Mei, G.S. Huang and other // *Acta Materialia*. – 2004. – N. 52. – P. 5633–5637.

102. Joshi P.P. Investigation of growth, coverage and effectiveness of plasma assisted nano-films of fluorocarbon / Pratik P. Joshi, Rajasekhar Pulikollu, Steven R. Higgins, Xiaoming Hu, S.M. Mukhopadhyay // *Applied Surface Science*. – 2006. – N. 252. – P. 5676–5686.
103. Satpati B. Study of sputtered particles from gold nano-islands due to MeV self-ion irradiation / B. Satpati, D.K. Goswami, S. Roy, T. Som, B.N. Dev, P.V. Satyam // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2003. – N/ 212. – P. 332–338.
104. Перекрёстов В.И. Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия / В.И. Перекрёстов, А.В. Коропов, С.Н. Кравченко // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, Вып. 6. – С. 1131–1136.
- 105/ Клюев В.В. Неразрушающий контроль и диагностика нанотехнологий и наноматериалов / В.В. Клюев, В.И. Матвеев // *Контроль. Диагностика*. – 2010. – № 10. – С. 3–13.
106. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: Российская академия наук, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.
107. Королюк В. С., Портенко Н. И., Скороход А. В., Турбин А. Ф. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. — М.: Наука, 1985. – 640 с.
108. Смирнов Н.В., Дунин - Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. М.: Наука, 1965. – 511с.
109. Дубровский В.Г. Расчёт функции распределения квантовых точек по размерам на кинетической стадии роста / В.Г. Дубровский // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – Т, 40, вып. 10. – С. 1153–1160.
110. Феклистов К.В. Преципитация бора в кремнии при имплантации и отжиге: расслоение на стадии оствальдовского созревания : дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук : спец. 01.04.10 “Физика полупроводников” / Феклистов Константин Викторович – Новосибирск, 2011. – 211 с.
111. Гловацкая А.П. Методы и алгоритмы вычислительной математики. Уч. пос. для ВУЗов. – М.: Радио и связь, 1999. – 408с.
112. Горбань О.М. Ефекти, обумовлені взаємодією атомарних газів з поверхнею твердих тіл (огляд) / Горбань О.М. // *Вісник Запорізького державного університету*. – 1998. – №1. – С. 1–5.

113. Yanovsky A.S. Synthesis and Characterization of Palladium Nanoislands on the Silicon Surface / A.S. Yanovsky and S.V. Tomilin // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – V. 7, N. 1. – P. 140–143.
114. Лобода В.Б. Кристаллическая структура и электропроводность сверхтонких плёнок сплава Ni-Cu / В.Б. Лобода, С.Н. Хурсенко // *ЖЭТФ*. – 2006. – Т. 5, № 11. – С. 911–916.
115. В.И. Светцов, И.В. Холодков. Физическая электроника и электронные приборы [учебн. пособие]. – Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, Иваново. – 2008. – 494 с.
116. Фурсей Г.Н. Автоэлектронная эмиссия / Г.Н. Фурсей // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 96–103.
117. Войтенко А.И. Динамические силы изображения вблизи границы раздела полупроводник – вакуум: роль квантовомеханических поправок / А.И. Войтенко, А.М. Габович // *ФТТ*. – 2001. – Т. 43, вып. 12. – С. 2230–2236.
118. Доброхотов Э.В. Размерные эффекты в тонких плёнках алюминия / Э.В. Доброхотов // *Физика твёрдого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского* – 2010. – Т. 3, Вып. 1. – С. 61–67.
119. Zhang B.-P. Optical Properties of Au/SiO<sub>2</sub> Nano-Composite Films Prepared by Induction-Coil-Coupled Plasma Sputtering / Bo-Ping Zhang, Hiroshi Masumoto, Yoshihiro Someno and Takashi Goto // *Materials Transactions*. – 2003. – V. 44, N. 2. – P. 215–219.
120. Guo J. Small-angle measurement based on surface-plasmon resonance and the use of magneto-optical modulation / Jihua Guo, Zhaoming Zhu, and Weimin Deng // *Applied Optics*. – 1999. – V. 38, N. 31. – P. 6550–6555.
121. Frumin L.L. Plasmons excited by an evanescent wave in a periodic array of nanowires // Frumin L.L., Nemykin A.V., Perminov S.V., Shapiro D.A. // *J. Opt.* – 2013. – V. 15, N. 8. – P. 085002.
122. Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер. – М.: «Мир», 1977. – 620 с.
123. S. Naha, I. K Puri, A model for catalytic growth of carbon nanotubes // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 000000 (2008)
124. K. Mukul, A. Yoshinori. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 3739 (2010).

125. G. D. Nessim. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition // *Nanoscale*, 2, 1306 (2010).

126. N. Bajwa, X. Li, P. M Ajayan, R. Vajtai. Mechanisms for catalytic CVD growth of multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (11), 6054 (2008).

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи в рецензируемых журналах:**

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.

**Патенты:**

А10. Ноу-хау свидетельство № 4 Россия, Способ измерения толщины нанометровых эпитаксальных плёнок феррит-гранатов / Томилин С.В., Бержанский В.Н., Томилина О.А.; правообладатель Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского; опубл. 28.12.2021.

**Статьи в сборниках материалов конференций:**

А11. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Форма межостровкового потенциального барьера в nanoостровковых металлических плёнках // XVI Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2016], Крым, Алушта, 19 – 24 сентября, 2016, С. 16–18.

А12. Томилина О. А., Бержанский В.Н., Томилин С.В., Милюкова Е.Т., Михайлова Т.В., Прокопов А.Р. Оптические свойства тонких металлических плёнок при перколяционном переходе // XVII Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» // [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2018]. – Алушта – 2018. – С. 19–22.

А13. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В. Влияние диэлектрического окружения на изменение резонансной частоты локализованных плазмонов // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ – 25» [Материалы конференции] – Севастополь: 2019. – С. 119–120.

А14. Томилина О. А., Бержанский В.Н., Томилин С.В., Электрофизические и оптических свойств тонких металлических плёнок при перколяционном переходе // Труды 24-й Международной конференции ВИП-2019. – Москва (Россия), 2019. – Т. 3. – С. 203–205.

А15. Томилина О.А., Бержанский В.Н., Томилин С.В., Милюкова Е.Т. Влияние толщины диэлектрической оболочки на сдвиг локализованного плазмонного резонанса в наночастицах Au // XVIII Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2020], Алушта – 2020. – С. 307 – 310.

А16. Томилина О.А., Томилин С.В. Многорезонансные плазмонные структуры для нанофотоники и сенсорики // Материалы III Международного научного Форума профессорско-преподавательского состава и молодых ученых «Цифровые технологии: наука, образование, инновации», Симферополь – 2021. – С 92–98.

A17. Томилина О.А., Томилин С.В., Бержанский В.Н. Обратный перколяционный переход в тонких плёнках Au // XIX Международная Конференция «Электромеханика, Электротехнологии, Электротехнические Материалы и Компоненты» [ТРУДЫ МКЭЭЭ-2022], Алушта – 2022. – С. 46 – 51.

**Тезисы докладов:**

A18. Томилин С.В., Томилина О.А. Функция распределения межостровковых расстояний в островковых наноплёнках // I научная конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» [Сборник тезисов], Крым, Симферополь, 24 – 28 октября, 2015, С. 287–288.

A19. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Tomilina O.A. Optical and Plasmonic Properties of Ultrathin and Nanostructured Au Films // 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2016” [Book of abstracts], St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, P. 479–480.

A20. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V. The influence of size effects on the catalytic activity of metallic nanoislands coatings // 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2016” [Book of abstracts], St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, P. 581–582.

A21. Томилина О. А. Бержанский В.Н., Томилин С.В., Милюкова Е.Т. Влияние размерных эффектов на структурные изменения сверхтонких плёнок при термоактивированной грануляции // III научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь,), сборник тезисов участников. Симферополь. – 2017. – Т.7, С. 23 – 25.

A22. Томилина О. А., Бержанский В.Н., Томилин С.В., Михайлова Т.В. Динамика изменения распределения островков по размерам в металлических плёнках при термоактивированной грануляции // IV научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (Симферополь,), сборник тезисов участников. Симферополь. – 2018. – Т.6. – С. 80–82.

A23. Томилина О. А., Бержанский В.Н., Томилин С.В., Михайлова Т.В., Милюкова Е.Т. Особенности морфологии самоорганизующихся наночастиц Au, полученных методом термоактивированной грануляции // Доклады V научной

конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского», [сборник тезисов] – Симферополь, 2019. – С. 13 – 15.

A24. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V., Milyukova E.T., Mikhailova T.V. Structural and phase transformations in ultrathin Au films during thermal-activated granulation // 6rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2019” [Book of abstracts], St Petersburg, Russia, April 22 – 25, 2019, P. 160–161.

A25. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V. The Investigation of Spectral Shift of Localized Plasmonic Resonance // 7rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2020” [Book of abstracts], St Petersburg, Russia, April 26 – 30, 2020, P. 378–379.

A26. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Tomilina O.A. Phase Detection of Surface Plasmon Resonance // 8rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2021” [Book of abstracts], St Petersburg, Russia, May 25 – 28, 2021, P. 351–352.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, профессору кафедры экспериментальной физики Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, док. физ.-мат. наук, Владимиру Наумовичу Бержанскому.

Отдельную благодарность автор выражает всем сотрудникам кафедры экспериментальной физики и научно-исследовательского центра функциональных материалов и нанотехнологий Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского за помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией.

Также особую благодарность автор выражает своему супругу и наставнику Томилину Сергею и детям Ивану, Виктории и Анастасии за помощь и огромную поддержку, а также за все приятные моменты, которые отвлекали автора от работы!