

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИТ СО РАН)

На правах рукописи

Колосовский Данил Антонович

Влияние газодинамики разлета продуктов лазерной абляции на процесс осаждения и
свойства проводящих покрытий

1.1.9. – Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук
Старинский Сергей Викторович

Научный консультант:

доктор физико-математических наук
Морозов Алексей Анатольевич

Новосибирск – 2026

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Наносекундное лазерное осаждение тонких пленок различных материалов.....	10
1.1. Методы осаждения тонких пленок	10
1.2. Наносекундное лазерное осаждение.....	12
1.2.1. Наносекундная лазерная абляция	13
1.2.2. Газодинамический разлет продуктов абляции	16
1.2.3. Рост пленки на подложке.....	19
1.3. Нерешенные проблемы	22
Глава 2. Методы и подходы	26
2.1. Экспериментальные установки и режимы наносекундного лазерного осаждения	26
2.2. Методы анализа образцов.....	29
2.3. Изготовление макетов полупрозрачного и прозрачного нагревательных элементов	30
2.4. Методика определения электрооптических критериев качества.....	31
2.5. Изготовление макета датчика теплового потока.....	32
2.6. Прямое статистическое моделирование динамики разлета лазерного факела.....	33
2.7. Выводы к главе 2	35
Глава 3. Осаждение тонких и сверхтонких пленок золота в вакууме.....	36
3.1. Наносекундное лазерное осаждение тонких и сверхтонких пленок золота в вакууме	36
3.2. Полупрозрачный нагревательный элемент.....	39
3.3. Островковый механизм формирования пленки золота	43
3.3.1. Энергетические условия реализации островкового роста	43
3.3.2. Морфологическая эволюция и порог перколяции при росте плёнки золота	46
3.3.3. Подавление островкового механизма формирования плёнки золота	47
3.4. Заключение к Главе 3	49
Глава 4. Осаждение тонких и сверхтонких пленок золота в разреженной атмосфере фонового газа	51

4.1. Наносекундное лазерное осаждение сверхтонких пленок золота в разреженной атмосфере фонового кислорода.....	51
4.2. Функционализация поверхности YBCO золотом и реализация макета датчика теплового потока	59
4.3. О роли химических и газодинамических факторов в формировании сверхтонких золотых плёнок	66
4.4. Механизм формирования сверхтонкой пленки золота при наносекундном лазерном осаждении в разреженной атмосфере фонового газа.	69
4.5. Заключение к Главе 4.....	72
Глава 5. Газодинамика разлета лазерного факела при наносекундном лазерном осаждении сверхтонких пленок золота	74
5.1. Влияние условий наносекундного лазерного осаждения на отношение кинетической энергии к потоку.....	78
5.1.1. Влияние давления фонового газа.....	78
5.1.2. Влияние фонового газа (Ag и O ₂).....	81
5.1.3. Влияние расстояния от мишени до подложки.....	85
5.2. Описание разлета лазерного факела с помощью модели ударных волн	89
5.3. Влияние размера лазерного пятна на газодинамику разлета факела и свойства плёнок	92
5.3.1. Влияния размера пятна на разлет лазерного факела.....	92
5.3.2. Влияние размера пятна на морфологию и электрооптические свойства пленок.....	95
5.4. Заключение к главе 5.....	102
Заключение	104
Список сокращений	105
Публикации по теме диссертации	107
Список литературы	108

Введение

Актуальность темы диссертации

Активное развитие микро- и нанoeлектроники с середины XX века играет ключевую роль в процессе цифровизации современного общества. Эти технологии стали фундаментом прогресса в ряде важнейших отраслей — от бытовой электроники и здравоохранения до автомобильной промышленности. Современные достижения в области полупроводников обеспечили высокую производительность и энергоэффективность, во многом благодаря появлению новых транзисторных архитектур и инновационных подходов к проектированию. Например, были созданы интегральные схемы с технологическими узлами в 3 нм (технология *FinFET*, реализованная компанией TSMC в 2022 году) и 2 нм (технология *Gate-All-Around FET*, TSMC, 2024 год).

Тем не менее дальнейшее развитие микро- и нанoeлектроники всё чаще ограничивается не столько архитектурными решениями, сколько фундаментальными свойствами материалов и межфазными взаимодействиями. Эти ограничения проявляются в самых разных аспектах. В транзисторных гетероструктурах они привели к необходимости замены традиционного SiO₂ на *high-k*-материалы. Схожие трудности возникают и в области оптоэлектроники: переход к гибким устройствам обострил проблему получения тонких, прозрачных, одновременно проводящих и гибких покрытий. Традиционно в качестве прозрачных электродов использовались покрытия оксида индия-олова (ITO), однако их высокая хрупкость и низкая механическая гибкость делают их непригодными для новых поколений гибких органических светодиодов, фотодетекторов и тонкоплёночных солнечных элементов. В этой связи особый интерес представляют сверхтонкие (толщина < 10 нм) металлические покрытия. Среди различных металлов именно золото является одним из наиболее перспективных кандидатов: оно сочетает высокую электропроводность и химическую стойкость, устойчиво к окислению, а также традиционно используется в кремниевой электронике как материал для контактов. Такая совместимость делает золотые плёнки особенно привлекательными для применения в качестве гибких прозрачных электродов и функциональных наноструктур в оптоэлектронике.

Реализация таких покрытий на типичных для микро- и нанoeлектроники подложках, таких как кремний или кварц, связана не только с технологическими трудностями, но и с более общей фундаментальной проблемой — особенностями роста металлов на несмачивающих поверхностях. При осаждении золота из газовой фазы на кремний или кварц реализуется механизм роста Вольмера–Вебера. В результате формируется островковая морфология, а

сплошное покрытие появляется лишь при толщине порядка 10–12 нм, что недопустимо для практических приложений.

Для решения этой проблемы предложено несколько подходов. Один из них — предварительное осаждение из газовой фазы смачивающих подслоёв, которые увеличивают поверхностную энергию подложки и подавляют островковый механизм роста. В качестве таких подслоёв используются материалы, как MoS_2 , CuO , MoO_3 , SU-8, Ti, Cr, графен, ZnO:Al , Ni, ITO, различные полимеры. Альтернативный метод — криогенное охлаждение подложки во время осаждения, что ограничивает поверхностную диффузию адатомов, способствует формированию мелких устойчивых нанокластеров и, как следствие, сплошных плёнок. Хотя оба подхода позволяют получить проводящие золотые плёнки толщиной порядка 2 нм, они обладают рядом ограничений. Подслои могут вызывать нежелательные оптические потери и не всегда совместимы с требованиями, предъявляемыми к гетероструктурам, в оптоэлектронике. Их нанесение также сопряжено с технологическими трудностями. Использование криогенных температур, в свою очередь, может вызывать механические напряжения, трещины и деламинацию слоёв в многослойных структурах. Таким образом, несмотря на достигнутые успехи, ранние попытки решения этой задачи лишь частично обходили проблему, но не затрагивали её фундаментальную природу. Во всех случаях исходный механизм осаждения определяется динамикой газовой и плазменной среды, в которой происходит рост покрытия. Следовательно, для понимания и управления процессом необходимо анализировать его с позиции механики газа и плазмы.

Среди многочисленных технологий осаждения особое место занимает наносекундное лазерное осаждение, представляющее собой модельную систему для исследований в области механики газа и плазмы. В процессе наносекундного лазерного осаждения импульс высокой плотности энергии приводит к локальной абляции мишени, формированию неравновесной газовой струи продуктов абляции и последующему взаимодействию с окружающей разреженной газовой средой и подложкой. Газодинамика этого факела носит неравновесный, нестационарный и многокомпонентный характер: она включает расширение плазмы в вакуум или газ, образование ударных волн, а также взаимодействие ионов, атомов и кластеров в потоке.

Ключевая особенность наносекундного лазерного осаждения заключается в том, что именно параметры газодинамического потока — распределение скоростей ионов, давление и состав фона, длина пробега частиц, условия рекомбинации и охлаждения — определяют коэффициент поверхностной диффузии адатомов и механизм роста плёнки. Таким образом, морфология покрытия и его электрофизические свойства во многом определяются газодинамическими процессами при разлете лазерного факела, а задача формирования сплошных

сверхтонких плёнок на несмачивающихся подложках является частным случаем более общей задачи газодинамического управления свойствами получаемых покрытий при лазерной абляции.

Стоит отметить, что газодинамические процессы развиваются в микросекундных и субмикросекундных масштабах времени, что делает их прямое экспериментальное наблюдение крайне затруднительным: даже использование сверхскоростных камер не всегда позволяет зафиксировать эволюцию факела. В этой связи анализ морфологии и свойств осаждённых плёнок может быть использован для изучения газодинамики лазерной абляции. При этом особую значимость представляет численное моделирование, позволяющее воспроизводить и анализировать динамику разлёта продуктов абляции и их взаимодействие с газовой средой.

Изучение динамики разлёта продуктов лазерной абляции имеет двоякое значение. С одной стороны, оно связано с решением фундаментальной задачи механики жидкости, газа и плазмы — исследованием процессов переноса массы, импульса и энергии в сильно нестационарных плазменно-газодинамических потоках. С другой стороны, полученные газодинамические результаты позволяют объяснить механизм формирования сплошных покрытий методом наносекундного лазерного осаждения и приблизиться к созданию сплошных металлических покрытий толщиной 2–3 нм, востребованных в современной микро- и наноэлектронике.

Цель работы: выявить влияние режимов газодинамического разлёта продуктов абляции на формирование прозрачных проводящих покрытий при наносекундном лазерном осаждении.

Задачи:

1. Исследовать динамику разлета газа при наносекундном испарении в вакууме и разреженном фоновом газе в зависимости от фонового давления, расстояния мишень – подложка и площади лазерного пятна на основе прямого статистического моделирования методом Монте-Карло.
2. Установить взаимосвязь между результатами прямого статистического моделирования методом Монте-Карло газодинамического разлета продуктов лазерной абляции со структурой и свойствами получаемых покрытий.
3. Предложить механизм формирования сверхтонких плёнок золота, обусловленный газодинамическим разлетом лазерного факела.
4. Получить проводящие тонкие и сверхтонкие плёнки золота на несмачивающихся подложках для использования в качестве прозрачных и непрозрачных электродов и нагревательных элементов.

Научная новизна

- Показано, что формирование сверхтонких проводящих металлических плёнок определяется параметрами газодинамического переноса частиц, а не исключительно поверхностными или химическими эффектами фонового газа. Введён и экспериментально обоснован газодинамический параметр E_k/J , связывающий кинетическую энергию E_k и поток осаждаемых частиц J с морфологией роста и порогом перколяции плёнки.
- Выявлена немонотонная зависимость морфологии сверхтонких золотых плёнок от давления фонового газа, обусловленная сменой газодинамических режимов разлёта лазерного факела в разреженной атмосфере.
- Установлено, что площадь лазерного пятна влияет на газодинамику разлета факела и, как следствие, определяет морфологию и порог перколяции сверхтонких металлических плёнок.
- Предложен механизм формирования сверхтонких плёнок, основанный на конкуренции процессов коалесценции и разрастания островков, управляемой соотношением кинетической энергии прилетающих частиц и их потока.
- Впервые получены сверхтонкие проводящие пленки золота толщиной 3 нм на несмачивающихся подложках при комнатной температуре без использования смачивающих слоёв методом наносекундного лазерного осаждения.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов экспериментальной диагностики и использованием высокоточного измерительного оборудования. Исследования проводились в режимах, обеспечивающих устойчивую воспроизводимость результатов, что позволяет сопоставлять их с данными, представленными в опубликованных работах по данной тематике. Корректность полученных численных данных дополнительно проверена путём сравнения с результатами расчётов, выполненных другими авторами с использованием различных численных методов.

Научная значимость работы проявляется в развитии и углублении научных представлений о газодинамике процессов, сопровождающих наносекундное лазерное осаждение различных материалов. В работе проанализировано влияние динамики разлёта продуктов абляции на механизмы формирования сверхтонких проводящих покрытий. На основе полученных результатов предложена модель, описывающая взаимосвязь разлёта продуктов абляции с процессами осаждения и формированием функциональных тонкоплёночных покрытий.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью применения полученных данных при разработке прозрачных проводящих покрытий для использования в качестве прозрачных электродов в оптоэлектронных и фотоэлектронных устройствах. К практическим результатам работы относится экспериментальная демонстрация возможности формирования полупрозрачных и прозрачных нагревателей на основе сверхтонких плёнок золота, а также датчиков теплового потока на основе плёнок YBCO с золотыми контактами.

На защиту выносятся

1. Немонотонная зависимость морфологии сверхтонких плёнок золота и отношения кинетической энергии осаждаемых частиц к потоку от фонового давления, обусловленная сменой газодинамических режимов разлёта облака продуктов лазерного испарения.
2. Результаты, демонстрирующие, что площадь лазерного пятна является самостоятельным управляющим параметром для варьирования соотношения кинетической энергии осаждаемых частиц и их потока и целенаправленного изменения морфологии плёнки от островковой к сплошной.
3. Механизм формирования сверхтонких плёнок золота при наносекундном лазерном осаждении, основанный на определяющей роли соотношения кинетической энергии осаждаемых частиц и их потока, которое формируется на стадии газодинамического разлёта факела.
4. Условия получения проводящих сверхтонких пленок золота методом наносекундного лазерного осаждения при комнатной температуре без использования смачивающих слоев.

Личный вклад соискателя

Постановка задач диссертационного исследования осуществлялась совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Старинским С.В. и научным консультантом д.ф.-м.н. Морозовым А.А. Экспериментальные данные, использованные в работе, получены соискателем лично либо при его непосредственном участии. Автор принимал участие в разработке и последующей модификации экспериментальных стендов. Газодинамическое моделирование разлёта продуктов абляции в условиях лазерного испарения выполнялось соискателем как самостоятельно, так и совместно с д.ф.-м.н. Морозовым А.А.

Апробация работы

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, были представлены и апробированы на международных и всероссийских научных конференциях: Международная конференция по актуальным проблемам физики и технологии полупроводниковых наноструктур (Новосибирск, 2024); 15-ая Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (Москва, 2024); XXVII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, 2024); Всероссийская конференция с международным участием «XL Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2024); XVI Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург, 2024); The first Siberian-Attica International Workshop on Laser Processing for Thermophysical Applications (Novosibirsk-Athens, 2024); XI International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics» (Minsk, Belarus, 2025); Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники «ФОТОНИКА-2025» (Новосибирск, 2025); X Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Сочи, 2025), X Всероссийская конференция «XLI Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2025); Второй семинар по неравновесным течениям, посвященный 80-летию со дня рождения М.С. Иванова (Новосибирск, 2025); Третья Всероссийская научная конференция «Модели и методы динамики разреженных газов» (Москва, 2025).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в печатных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, и получен 1 патент. 2 публикация первого уровня и 2 публикация второго уровня по данным Российского центра научной информации.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, включая 32 рисунка, 2 таблицы, библиографического списка из 268 наименований работ.

Глава 1. Наносекундное лазерное осаждение тонких пленок различных материалов

1.1. Методы осаждения тонких пленок

Тонкие пленки обладают значительным научным и прикладным потенциалом, охватывая широкий спектр функциональных и фундаментальных применений. Эти наноструктурированные материалы находят применение в различных сферах современной технологии, от электроники [1] до биомедицины, и существенно влияют на повседневную жизнь [2]. Физико-химические свойства материалов могут значительно изменяться при переходе от объемной формы к тонкопленочной. Более того, в ряде случаев тонкие пленки демонстрируют уникальные характеристики, не наблюдаемые в объемных аналогах [3]. Функциональные свойства тонких пленок (магнитные, электрические, антикоррозионные, оптические, гидрофильные/гидрофобные и антибактериальные) делают их особенно актуальными для современных электронных устройств: тонкопленочных транзисторов [4], твердотельных аккумуляторов [5], солнечных элементов [6,7] и т.п.

Методы осаждения тонких пленок классифицируются на два основных типа: химическое [8] и физическое осаждение [9]. Оба подхода представляют собой стратегии "снизу вверх", при которых рост материала осуществляется на поверхности подложки с высокой точностью, вплоть до атомарного уровня [10]. В методах физического осаждения из газовой фазы твердое вещество испаряется в вакуумной среде и осаждается на подложку в виде чистого материала или сплава. Это может происходить путём испарения или распыления материала, в результате чего образуется газовая струя или пучок атомов, осаждающихся на подложке [11]. В химических методах тонкие пленки формируются на нагретой подложке посредством химической реакции газофазных прекурсоров [8]. Основные различия между физическими и химическими методами осаждения пленок заключаются в температуре подложки и чистоте получаемой пленки. Химическое осаждение из газовой фазы протекает при относительно высокой температуре подложки, по сравнению с физическим осаждением, где напыление может происходить как при комнатной температуре, так и при криогенных температурах [12]. Это делает невозможным химическое осаждение из газовой фазы на легкоплавких подложках. Также при химическом осаждении из газовой фазы невозможно полностью очистить синтезируемую пленку от сопутствующих реагентов, которые необходимы для протекания химической реакции. Это сужает область применимости материалов, полученных химическим путем, поскольку затрудняет их функционализацию и использование в приложениях, в которых чистота материала

выступает основным требованием. Методы физического осаждения лишены описанных выше недостатков и являются предпочтительными в случаях напыления тонких и химически чистых пленок на легкоплавкие подложки.

Наиболее распространёнными методами физического осаждения из газовой фазы являются методы испарения и распыления. Общий механизм этих методов заключается в изменении фазы материала из твёрдого состояния в парообразное с последующим возвращением в твёрдое состояние на определённой подложке [13]. Этот процесс осуществляется в вакууме или в контролируемых атмосферных условиях. Существует несколько разновидностей испарительного и распылительного напыления:

Электронно-лучевое осаждение из газовой фазы - в этом процессе материал испаряется с помощью электронного луча, который и направляется с помощью электрических и магнитных полей на мишень. Испарённый материал затем осаждается на подложку, и образующиеся атомы формируют тонкую плёнку.

Молекулярно-лучевая эпитаксия - один из наиболее точных методов получения монокристаллических тонких плёнок, разработанный в 1960-х годах [14]. В данном процессе осуществляется направленный рост кристаллического слоя, структура которого соответствует или близка к структуре подложки. Эпитаксиальный рост осуществляется за счёт конденсации атомарных или молекулярных пучков, формируемых из одной или нескольких эффузионных ячеек, в условиях высокого или сверхвысокого вакуума (до 10^{-11} торр). Эффузионная ячейка представляют собой металлические камеры, содержащие испаряемое вещество и оснащённые небольшим отверстием, размер которого меньше средней длины свободного пробега молекул в объёме камеры. Это обеспечивает эффузионный режим истечения, при котором формируется узконаправленный молекулярный пучок. Благодаря большой длине свободного пробега, атомы, покидающие источник, не сталкиваются между собой и достигают поверхности нагретой подложки, где происходит осаждение и кристаллизация материала.

Термовакuumное напыление – метод напыления тонких пленок, в котором материал нагревается с помощью резистивного источника тепла до тех пор, пока не начнёт испаряться, создавая паровую фазу. Испарившийся материал затем осаждается на подложку, образуя тонкую плёнку.

Вакуумно-дуговое нанесение покрытий – метод, при котором электрическая дуга используется для испарения материала с катодной мишени. Атомы испаренного металла вступают в реакцию с молекулами реактивного газа в состоянии плазмы и вновь конденсируются на сравнительно более холодной подложке, расположенной поблизости.

Магнетронное распыление заключается в выбивании атомов или молекул с поверхности твёрдой мишени и переводе их в газовую фазу, из которой они затем конденсируются на другой поверхности. В отличие от различных методов испарения, распыление не требует плавления исходного материала, практически не вызывает выбросов капель расплава на подложку, а сам источник может быть установлен в любом положении. При этом на подложку передаётся минимальное количество теплового излучения, а сплавы и соединения могут распыляться без изменения стехиометрии. В процессе создаётся магнитно-связанная плазма вблизи поверхности мишени. Ионы из этой плазмы сталкиваются с материалом мишени, выбивая из неё атомы, которые затем осаждаются на подложке, образуя тонкую плёнку. Отрицательный потенциал мишени притягивает положительные ионы от края плазмы, которые ударяют по мишени с достаточной кинетической энергией, выбивая нейтральные атомы или молекулы мишени через передачу энергии.

Ионно-лучевое распыление — это процесс, при котором с помощью ионного источника происходит распыление материала мишени (металлического или диэлектрического) на подложку с образованием тонкой плёнки. Процесс происходит в вакуумной камере, заполненной атомами инертного газа. Отрицательно заряженный материал мишени притягивает положительно заряженные ионы из источника ионов. Эти ионы сталкиваются с мишенью, вытесняя частицы атомного размера, которые затем оседают на подложке.

1.2. Наносекундное лазерное осаждение

Среди методов физического осаждения существует множество технологий, различающихся механизмами выбивания атомов из исходного материала. Одним из наиболее универсальных и высокоточных методов является наносекундное лазерное осаждение. В этой технологии используется энергия мощного импульсного лазера, направляемая на мишень, для её испарения и диссоциации. В результате образуется плотное облако выброшенных частиц, которое долетает до поверхности подложки, на которой происходит осаждение материала.

Ключевое преимущество наносекундного лазерного осаждения заключается в его исключительной гибкости и точности управления процессом осаждения. В отличие от традиционных методов, таких как термическое испарение или магнетронное распыление, наносекундное лазерное осаждение позволяет точно регулировать состав, структуру и толщину плёнки с атомарной точностью [15]. Благодаря коротким, но интенсивным лазерным импульсам, обеспечивается высокая энергия частиц, что улучшает адгезию и плотность осаждённого

материала. Ещё одним значимым преимуществом наносекундного лазерного осаждения является возможность работы в широком диапазоне давлений — от сверхвысокого вакуума до миллибарного уровня. Ни один другой физический метод осаждения не обладает такой универсальностью. Это позволяет использовать различные газовые среды и управлять не только физическими, но и химическими процессами при осаждении. Кроме того, наносекундное лазерное осаждение — единственная технология, которая с успехом применяется для осаждения материалов со сложным химическим составом, включая высокотемпературные сверхпроводники [16], многокомпонентные оксиды [17] и другие функциональные материалы [18].

Процесс наносекундного лазерного осаждения отличается высокой степенью сложности и включает в себя ряд взаимосвязанных физических явлений, требующих глубокого понимания. Основными этапами процесса наносекундного лазерного осаждения являются: лазерная абляция мишени, газодинамический разлет продуктов абляции и механизмы зарождения и роста тонкой плёнки на поверхности подложки.

1.2.1. Наносекундная лазерная абляция

Лазерное излучение, поглощаясь твердым телом, приводит к выбросу атомов, ионов и электронов. Процессы поглощения лазерного излучения твердыми телами подробно рассмотрены в работах [19,20]. В экспериментах по лазерной абляции и осаждению тонких пленок наиболее часто используются длины волн 193 нм (ArF-лазер), 248 нм (KrF-лазер), 308 нм (XeCl-лазер), а также 532 и 1064 нм (Nd:YAG-лазер, вторая гармоника и основная длина волны соответственно). Начальный выброс вещества из элементного твердого тела определяется, в первую очередь, коэффициентами поглощения и отражения лазерного излучения в течение импульса, а также энергией когезии материала [19,21].

Коэффициент поглощения существенно варьируется в зависимости от материала и определяется его зонной структурой [22]. Абляция мишени при длине волны лазерного излучения с энергией фотонов ниже ширины запрещенной зоны материала, приводит к снижению скорости абляции; однако данный эффект может быть частично компенсирован увеличением плотности потока лазерного излучения. Вместе с тем рост плотности энергии лазерного излучения усиливает влияние собственных тепловых свойств материала мишени и может приводить к поверхностной сегрегации компонентов. В случае металлических мишеней при этом возможно образование капель расплава, что, как правило, ухудшает качество получаемых тонких пленок [23]. Так, абляция металлов ультрафиолетовым излучением

затруднена вследствие экранирования падающего поля электронами зоны проводимости и отражения значительной части лазерного излучения. Тем не менее, несмотря на сравнительно низкую скорость абляции при УФ-облучении, напыление металлических пленок может быть успешно реализовано [24–26].

Типичная энергия связи атомов в неметаллических материалах составляет порядка 2–5 эВ [27]. В связи с этим наиболее часто используемой длиной волны для абляции оксидных соединений является 248 нм (KrF-лазер). Данная длина волны характеризуется сравнительно малым поглощением в воздухе (в отличие от ArF-лазера) и позволяет диссоциировать большинство химических связей в твердом теле за счет однофотонного поглощения. Лишь для ограниченного числа оксидов, таких как MgO, Al₂O₃ или SiO₂ (кварц), предпочтительными являются длины волн короче 248 нм; однако и в этих случаях длина волны $\lambda = 248$ нм часто оказывается эффективной при использовании спеченных мишеней [15]. Стоит отметить, что в случае многокомпонентных мишеней их состав может изменяться в процессе абляции, что, в свою очередь, приводит к изменению состава осаждаемой тонкой пленки [28]. Такой эффект может быть обусловлен, во-первых, различиями в летучести компонентов, когда один материал испаряется эффективнее другого [29], а во-вторых, отражением частиц от поверхности подложки с их последующим осаждением на поверхности мишени [30]. В последнем случае изменяется поверхностный состав мишени, который затем вновь переносится на подложку в ходе последующих лазерных импульсов.

Помимо длины волны, на механизмы поглощения и последующие процессы абляции существенное влияние оказывает длительность лазерного импульса. Условный диапазон частот, разделяющий тепловые и нетепловые эффекты, лежит в интервале 10^{12} – 10^{13} Гц, что соответствует характерным фоновым частотам, при которых тепловые эффекты все еще играют значимую роль. Таким образом, тепловые эффекты становятся доминирующими при длительностях импульса более 1 пс [31]. При увеличении длительности импульса до 100 нс и более процесс абляции в основном обусловлен тепловым нагревом материала [32], при этом доминирующим механизмом выброса вещества становится выталкивание расплава [33].

Стоит отметить, что при длительностях импульса менее 100 фс реализуются преимущественно нетепловые процессы, связанные с быстрым нагревом электронной подсистемы [34]. Несмотря на это, даже в данном режиме возможно частичное тепловое испарение [15]. Длительность импульса также определяет характер взаимодействия лазерного излучения с формирующимся плазменным факелом. При длительностях импульса короче приблизительно 10 пс фотофизические и фотохимические процессы в факеле существенно ограничены, поскольку время взаимодействия сопоставимо с характерным временем

формирования лазерного факела, в результате чего количество ионов и электронов, образующихся вследствие фотодиссоциации, остается относительно небольшим [35].

В отличие от наносекундного режима, в фемтосекундном режиме характерные временные масштабы электронной динамики оказываются сопоставимыми с длительностью импульса [32]. Возбуждение твердых тел может быть описано через плотность электронов, генерируемых в зоне проводимости, в то время как фононная подсистема в течение импульса остается практически холодной [34,36]. Удаление материала в этом случае происходит преимущественно за счет фазового (кулоновского) взрыва, обусловленного сильным перегревом электронной подсистемы [36].

Для диэлектрических материалов, напротив, характерны более длительные временные масштабы, находящиеся в наносекундном диапазоне, необходимые для протекания таких процессов, как изменение показателя преломления, образование трещин и абляция [37]. При наносекундной лазерной абляции временное окно взаимодействия оказывается достаточно большим для эффективной диссоциации твердого вещества, в результате чего в лазерном факеле преобладают моноатомные частицы [35]. Такая степень диссоциации является благоприятной для контролируемого осаждения тонких пленок даже со сложным химическим составом [38].

После поглощения энергии лазерного импульса твердым телом происходит ее перераспределение в объеме материала за счет теплопроводности [19], за исключением случаев слабо поглощающих материалов с низкой теплопроводностью. Потери тепла в окружающую среду, как правило, не оказывают существенного влияния на процессы абляции отдельных компонентов многокомпонентной мишени. Выход абляции определяется энергией когезии, то есть энергией, необходимой для высвобождения атома из твердого тела. Как правило, выход абляции варьируется от 0.1×10^{15} атомов/импульс для тугоплавких металлов, таких как W, Mo и Ta, до 10×10^{15} атомов/импульс для летучих металлов, таких как Bi, Sn и In [19]. Аналогичные данные о зависимости выхода абляции от температуры плавления приведены в работе [39].

При низкой плотности энергии лазерного излучения может реализовываться режим чистого испарения [40], при котором низкая энергия когезии приводит к преимущественному испарению наиболее летучего компонента. Однако в типичном процессе наносекундного лазерного осаждения за один импульс аблируется несколько атомных слоев [19,35]. Несмотря на то, что на начальной стадии часть атомов может испаряться до формирования плазмы, выбрасываемый материал в целом сохраняет химический состав, идентичный составу мишени. В случае неоднородного распределения интенсивности лазерного пучка по сечению испарение будет преобладать в областях с меньшей интенсивностью (например, на краях пучка), тогда как абляция будет доминировать в областях высокой интенсивности (в центре пучка).

1.2.2. Газодинамический разлет продуктов абляции

В процессе лазерного испарения материала с поверхности мишени происходит интенсивное взаимодействие лазерного излучения с атомами и ионами испарённого вещества. Ионизация удаляемых частиц осуществляется преимущественно за счёт фотоионизации, включая многократное фотонное возбуждение, а также за счёт механизма обратного тормозного излучения [20,41]. На начальной стадии преимущественно ионизируются компоненты с наибольшим сечением фотоионизации. Однако по мере поглощения энергии плазмой и пространственно-временной эволюции лазерного факела происходит перераспределение ионизованных частиц, в результате чего состав плазмы приближается к исходному элементному составу мишени.

По завершении лазерного импульса фронт абляционного факела распространяется на расстояние порядка 30–100 мкм. Высокая температура плазмы приводит к формированию значительного давления, достигающего 5–10 бар [42], что обеспечивает быстрое расширение факела как в вакууме, так и в присутствии фонового газа. В типичных условиях наносекундного лазерного осаждения на расстояниях 200–500 мкм от мишени кинетическая энергия частиц превышает их тепловую энергию [43]. При достаточно высокой температуре плазмы на этой стадии не наблюдается выраженного механизма селективного переноса отдельных компонентов.

На последующих этапах факел расширяется адиабатически, а в условиях вакуума частицы со временем переходят в режим свободномолекулярного течения. Согласно классической модели, асимптотическая скорость испарённых частиц в этом режиме должна быть обратно пропорциональна квадратному корню из их атомной массы $m^{-1/2}$ [44]. Однако многочисленные экспериментальные и теоретические работы показывают, что в реальных условиях данное соотношение часто нарушается. Так, Сингх и Нараян при моделировании расширения факела YBCO показали, что при изотермическом и последующем адиабатическом расширении скорость частиц масштабируется как $m^{-0,37}$, а не как $m^{-1/2}$ [44]. Авторы также установили, что вблизи центра осаждённой плёнки наблюдается обогащение лёгкими элементами по сравнению со стехиометрическим составом мишени. При этом с ростом температуры плазмы в диапазоне 4000–20000 К данные отклонения существенно уменьшаются, и перенос материала становится практически стехиометрическим.

В противоположность этому, Арнольд и Азиз [45] связывают обогащение германием в плёнках, полученных из Ge–Si сплава, с усиленным рассеянием атомов кремния в абляционном факеле. При пониженной плотности энергии лазерного излучения характер масс-селективного переноса также изменяется. Урбасек и Зибольд показали, что в двухкомпонентном факеле с

разницей атомных масс в пять раз при одинаковой температуре происходит значительное усиление концентрации тяжёлого элемента вдоль нормали к поверхности мишени [46]. При этом максимальная скорость частиц подчиняется закону $m^{-0,23}$, что также существенно отличается от классического случая $m^{-1/2}$.

В присутствии фонового газа абляционный факел первоначально расширяется практически свободно до тех пор, пока давление в нём значительно не уменьшится. Направление распространения частиц преимущественно ориентировано вдоль нормали к поверхности мишени, что обусловлено сильным градиентом давления на ранней стадии формирования факела [19,47–49]. Фоновый газ действует как динамический поршень, замедляя и ограничивая расширение факела. В микросекундном масштабе времени движение факела может полностью останавливаться [50,51], после чего атомы диффундируют к подложке или стенкам вакуумной камеры [52–55]. Замедление факела сопровождается формированием ударно-волновых структур внутри и вне контактного фронта между плазмой и фоновым газом [47,50,52].

Несмотря на отсутствие визуально наблюдаемого разделения компонентов в излучении импульсных абляционных струй [50,56], масса струи играет важную роль в динамике её распространения. Общая масса факела определяет характер его торможения в ударно-волновом режиме [16,43,51,57], тогда как отдельные массы компонентов влияют на динамику лишь опосредованно — как вклад в суммарную массу струи. Стриковский и Миллер [57] ввели понятие длины остановки струи, определяемой как расстояние от мишени, на котором тепловая скорость частиц сравнивается со скоростью фронта. Было показано, что для более тяжёлых ионов длина торможения больше, однако подобные оценки для многокомпонентных мишеней остаются ограниченными.

Угловое распределение атомов лазерного факела существенно зависит от плотности и массы фонового газа. Для тяжёлых газов расширение углового распределения наблюдается уже при значительно меньших давлениях по сравнению с лёгкими газами [53,58], что связано с более интенсивным рассеянием лёгких атомов в тяжёлой газовой среде [59,60]. В частности, Гонсало и соавт. показали, что лёгкие атомы в системе BiSrCaCuO обладают существенно более широким угловым распределением по сравнению с тяжёлыми атомами в кислородной атмосфере, при этом в вакууме формировались практически стехиометрические плёнки [61].

Численные расчёты Итины для диапазона давлений 0,07–0,13 мбар при температуре плазмы около 2900 К с учётом массовых соотношений компонентов показали, что тяжёлая компонента осаждается преимущественно, с коэффициентом обогащения порядка 1,5, особенно вблизи подложки [62]. Аналогичные результаты были получены в рамках моделирования методом Монте-Карло, когда атомы или молекулы фонового газа значительно легче компонентов

мишени [62,63]. В целом, при расширении в фоновом газе наблюдается преимущественное распространение тяжёлых атомов вдоль нормали к поверхности подложки, однако это не обязательно приводит к распаду лазерного факела на отдельные компоненты [64]. После полной остановки факела диффузионный поток атомов к подложке становится существенно нестехиометрическим.

Использование фонового газа позволяет не только регулировать состав осаждаемой плёнки, но и снижать кинетическую энергию прибывающих частиц [65]. На интенсивность столкновений и протекание химических реакций во время пролёта влияют давление и химическая активность фонового газа.

В зависимости от давления в камере можно выделить три характерных режима [53]: (1) вакуумоподобный режим низкого давления с минимальным взаимодействием между струей и фоновым газом (режим свободного разлета факела); (2) переходный режим, соответствующий расщеплению струи и образованию ударной волны, что приводит к увеличению взаимодействия между струей и фоновым газом; и (3) диффузионный режим, который характеризуется остановкой лазерного факела на некотором расстоянии от подложки с последующей диффузией испаренных частиц в фоновом газе.

В вакуумоподобном режиме компоненты факела после окончания лазерного импульса расширяются адиабатически. По мере уменьшения плотности на удалении от мишени струя переходит в режим свободномолекулярного течения. В этих условиях распространение аблированных частиц и свойства формируемых плёнок в целом не зависят от параметров фонового газа. Тем не менее столкновения внутри струи могут сохраняться, а частицы с высокой кинетической энергией (выше 1 кэВ) способны отражаться от поверхности подложки и оказывать влияние на дальнейшую динамику расширения плазменного факела [65,66]. В данном режиме давления большинство удаляемых частиц концентрируется в центральной части лазерного факела, что приводит к максимальной толщине плёнки вблизи оси его расширения. Состав плёнки в этом случае, как правило, близок к составу центральной области факела, однако не обязательно совпадает с элементным составом мишени. Для многоэлементных материалов различные компоненты, а также ионы и нейтралы одного и того же элемента, движутся с высокими, но различными скоростями. Это приводит к неоднородности во времени их прибытия на подложку, что может существенно влиять на механизмы роста плёнки [65].

Переходный режим обычно реализуется в диапазоне давлений 5×10^{-3} мбар до 5×10^{-2} мбар. В отличие от вакуумной абляции, в этом случае наблюдается заметное взаимодействие между частицами факела и фоновым газом. Рассеяние и химические реакции с молекулами газа приводят к снижению кинетической энергии частиц факела. Несмотря на это,

энергия атомов, прибывающих на подложку, остаётся достаточно высокой. В результате в центральной области плазменного факела часто формируются плёнки с дефицитом лёгких элементов по сравнению со стехиометрическим составом мишени. Вместе с тем переходный режим позволяет эффективно использовать реактивные фоновые газы, способствующие включению атомов кислорода или азота в состав плёнки в зависимости от давления и химической природы газа [65].

При давлениях, соответствующих диффузионному режиму (приблизительно от 10^{-2} до 1 мбар), лазерный факел полностью тормозится фоновым газом и останавливается на некотором расстоянии от подложки, так что испаренные частицы могут попасть к подложке за счет диффузии в фоновом газе. Многократные столкновения с фоновым газом приводят к существенному снижению их кинетической энергии, в результате чего все компоненты движутся с близкими скоростями. Плёнки, получаемые в этом режиме, как правило, характеризуются более однородной толщиной и составом по всему угловому диапазону осаждения, хотя их элементный состав не всегда соответствует исходному составу мишени.

При давлениях, превышающих область диффузионного режима (>1 мбар), длина свободного пробега частиц становится настолько малой, что конденсация и агрегация частиц происходят ещё до достижения подложки. В результате на её поверхности формируются высокопористые структуры. В частности, сверхнизкоплотные плёнки были получены при абляции пиролитической графитовой мишени в атмосфере аргона, где при давлении 10 мбар плотность плёнок уменьшалась на два порядка и достигала значений порядка $10 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$ [67].

Выбор диапазона давлений оказывает существенное влияние и на катионную стехиометрию осаждаемых плёнок. При низких давлениях отдельные компоненты могут испаряться или десорбироваться с поверхности подложки под действием высокоэнергетичных частиц. При высоких давлениях также возможна потеря элементов с поверхности растущей плёнки, причём более лёгкие элементы рассеиваются предпочтительно, что приводит к дополнительным отклонениям от стехиометрии.

1.2.3. Рост пленки на подложке

Рост пленки на поверхности подложки сам по себе является очень сложным процессом [68]. Рассмотрим простейшие атомные процессы (рисунок.1.1), протекающие на поверхности подложки при осаждении пленки [69]. Атомы, адсорбированные из газовой фазы на поверхность террасы (1), при температурах, превышающих абсолютный нуль, обладают

подвижностью и совершают диффузионные переходы между соседними положениями адсорбции на террасе (2). В процессе поверхностной диффузии адатом может взаимодействовать с поверхностной вакансией и занять соответствующее пустующее положение в кристаллической решётке (3). При достижении области ступени возможна адсорбция адатома на её краю с последующим присоединением к восходящей или нисходящей ступени (4, 5).

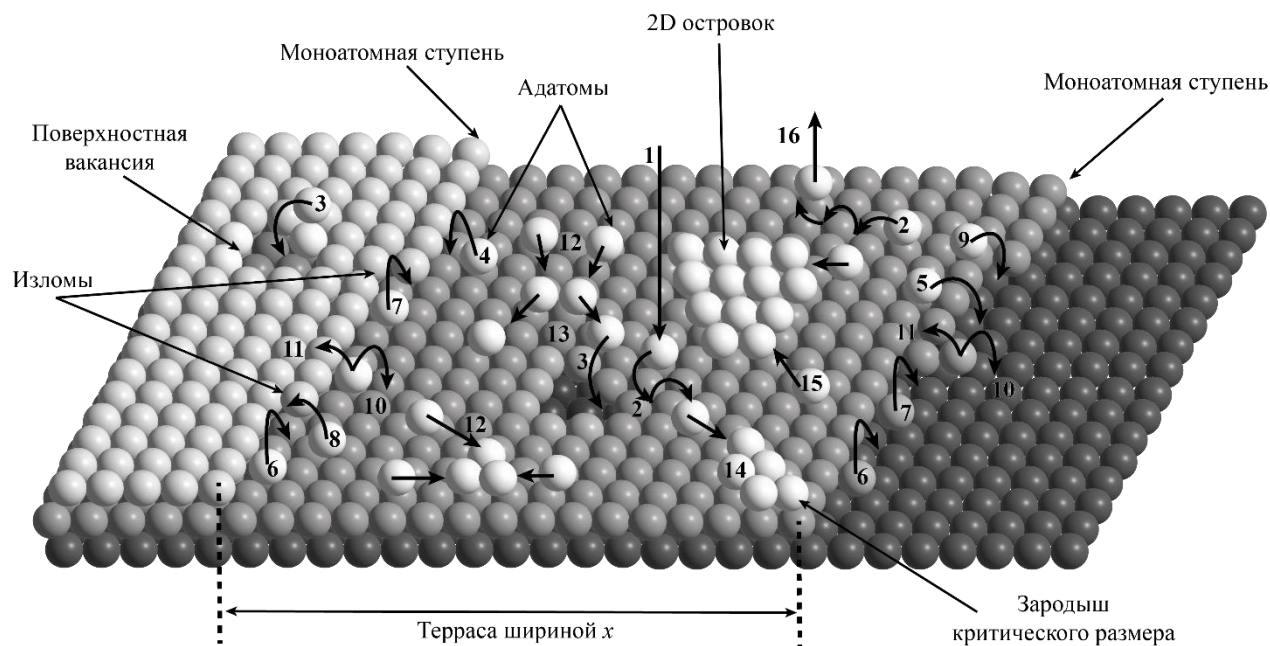


Рисунок 1.1. Схематическое представление поверхности подложки и атомарных процессов, реализующихся при осаждении плёнки. Цифрами на рисунке отмечены основные элементарные процессы, последовательно включающие: (1) адсорбцию атома из вакуумной фазы на поверхность; (2) диффузию адатома по террасе; (3) его встраивание в поверхностную вакансию; (4, 5) присоединение адатома к восходящей и нисходящей ступеням соответственно; (6) диффузию вдоль прямолинейного края ступени; (7) встраивание в излом из положения адсорбции на ступени; (8, 9) встраивание адатома в излом из положения адсорбции на нижележащей и вышележащей террасах соответственно; (10, 11) отделение адатома от ступени на нижележащую и вышележащую террасы; (12) кластеризацию адатомов с образованием неэпитаксиального димера; (13) распад нестабильного димера; (14) присоединение адатома к зародышу критического размера с последующим формированием устойчивого двумерного островка; (15) встраивание адатома в стабильный двумерный островок; (16) десорбцию адатома с поверхности террасы.

Перемещаясь вдоль линии ступени (6), адатом может встроиться в излом (7); альтернативно встраивание в излом может происходить из положения адсорбции на нижележащей или вышележащей террасе (8, 9). Прямое встраивание адатома в ступени или изломы непосредственно из вакуумной фазы не рассматривается, поскольку доля поверхности, приходящаяся на ступени и изломы, существенно меньше площади террас. Адатом, находящийся в положении адсорбции на ступени, может отделиться от неё с переходом на нижележащую (10)

либо вышележащую (11) террасу. При повышенной концентрации адатомов на поверхности террасы возрастает вероятность их взаимного взаимодействия, в результате чего возможно образование кластеров (12), которые либо распадаются (13), либо достигают критического размера (14) с последующим формированием устойчивого двумерного островка. Дальнейший рост атомного слоя осуществляется за счёт встраивания адатомов в границу сформировавшегося 2D островка (15), представляющую собой замкнутую моноатомную ступень.

Характер и скорость диффузии адатомов определяются структурой и морфологией поверхности и могут существенно зависеть от кристаллографического направления, что проявляется в анизотропии диффузии. Наличие анизотропии диффузии усложняет интерпретацию процессов на поверхности и приводит, например, к асимметричной форме двумерных островков или изменению распределения ступеней на поверхности. Часто причиной анизотропии поверхностной диффузии является асимметрия кристаллической структуры кристалла. В структуре цинковой обманки, которая характерна большинству полупроводниковых подложек (Si, GaAs, InP, GaP, InAs, InSb и GaSb) направления $[1\ 1\ 0]$ и $[1\ \bar{1}\ 0]$ не эквиваленты [70]. Это приводит к различным энергиям активации диффузии вдоль этих направлений.

Упорядоченные монослои и эффективная коалесценция островков могут формироваться лишь при достаточно высокой поверхностной подвижности адатомов, тогда как при её ограничении рост протекает по островковому механизму. Для увеличения поверхностной диффузии адатомов подложку нагревают до высоких температур. Повышение температуры подложки облегчает упорядоченный рост, стимулируя десорбцию примесей и усиливая поверхностную диффузию адатомов, что способствует послойному росту и ускоряет коалесценцию островков [71]. Таким образом, морфология формирующейся тонкой плёнки в значительной степени определяется механизмом зарождения частиц, который, в свою очередь, задаётся структурными и химическими свойствами подложки, включая параметры кристаллической решётки и химическую совместимость с материалом плёнки [66,72,73], а также условиями, реализуемыми на её поверхности в процессе осаждения.

Выбор подложки обычно определяется материалом и структурой пленки, которую необходимо нанести. Материал подложки и кристаллографическая ориентация её поверхности задают параметр решётки формирующейся пленки. Возможность эпитаксиального роста, при котором кристаллическая плёнка повторяет кристаллическую структуру подложки, в первую очередь определяется несоответствием параметров решёток пленки и подложки. При наличии такого несоответствия формируется псевдоморфный слой пленки, который испытывает механические напряжения, сохраняя при этом кристаллическую структуру подложки.

Структура элементарной ячейки пленки в объёме стремится принимать собственный равновесный параметр решётки, поскольку это является энергетически наиболее выгодным состоянием. Однако на начальных стадиях роста, при формировании первого монослоя, прибывающие частицы стремятся подстроиться под параметр решётки подложки. Плёнка принимает параметр решётки подложки при наличии достаточной энергии у осаждаемых частиц, подходящей температуры подложки, малого рассогласования параметров решёток и химической совместимости материалов. В результате в системе возникает значительное напряжение несоответствия, воздействующее как на пленку, так и на подложку, и приводящее к изменению параметров решётки пленки во всех кристаллографических направлениях с целью сохранения объёма элементарной ячейки. При растягивающей деформации в плоскости параметр решётки вне плоскости уменьшается, и наоборот. Соотношение этих изменений определяется коэффициентом Пуассона, который напрямую связан с упругими свойствами материала [74,75].

Следует отметить, что подобные соотношения характерны преимущественно для достаточно тонких пленок; при увеличении толщины происходит релаксация напряжений. Когда толщина псевдоморфного слоя превышает критическое значение, релаксация упругой энергии реализуется за счёт образования трёхмерных островков или дислокаций несоответствия [76]. В случае большого рассогласования параметров решёток пленка, как правило, растёт в расслабленном состоянии — текстурированном или поликристаллическом [77].

Выбор подложки с максимальным структурным и химическим соответствием материалу тонкой пленки существенно способствует формированию высококачественной морфологии поверхности и снижению плотности дефектов [78]. Ярким примером является сверхпроводящий материал Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO), в котором взаимодействие катионных элементов и процессы замещения в кристаллической решётке существенно зависят от типа используемой подложки [79]. Важность химического сродства также демонстрируется при росте тонких пленок золота на подложках SiO_2 : вследствие низкого химического взаимодействия между золотом и SiO_2 рост происходит по островковому механизму с формированием поликристаллической структуры. Использование двумерных наноллистов MoS_2 в качестве промежуточного слоя между SiO_2 и золотом позволяет получать тонкие непрерывные слои золота, пригодные для применения в качестве электрических проводников [80].

1.3. Нерешенные проблемы

Хотя базовые представления о физических процессах, протекающих при наносекундном импульсном лазерном осаждении, в целом сформированы, вопрос взаимосвязи газодинамики

разлёта лазерного факела и процессов формирования плёнки на поверхности подложки остаётся недостаточно разработанным. Во многих классических работах эти два уровня описания — перенос вещества в газовой фазе и процессы, протекающие на поверхности подложки (нуклеация, диффузия, коалесценция, перколяция), — рассматриваются отдельно, без единого параметрического или модельного подхода, позволяющего связать условия газодинамического разлёта факела с термодинамическими и кинетическими условиями роста плёнки и, как следствие, с её структурными и функциональными свойствами.

Это наглядно видно, например, в классическом обзоре Schou [81], где подробно обсуждаются процессы взаимодействия лазерного импульса с мишенью и газодинамика разлёта лазерного факела, тогда как стадия формирования плёнки на подложке рассматривается преимущественно как совокупность отдельных явлений при взаимодействии частиц с поверхностью (прилипание, отражение, имплантация, распыление), без явного анализа механизмов роста, определяемых конкуренцией термодинамических факторов и поверхностной кинетики.

В работе Irissou и соавт. [82] показано, что структурные характеристики формируемых плёнок зависят от параметров переноса вещества, таких как расстояние между мишенью и подложкой, давление и состав фонового газа, а также энергия и скорость частиц, достигающих поверхности подложки. Однако детального рассмотрения того, каким образом изменение этих параметров влияет на термодинамические и кинетические условия роста — и, следовательно, на формирование конкретной морфологии и кристаллической структуры плёнки, — в явном виде не проводится.

Аналогичный подход реализован в работе Ojeda-G-P и соавт. [65], где подробно рассмотрены режимы расширения факела в вакууме и разрежённой газовой среде и показано, что такие параметры, как давление и состав фонового газа, расстояние мишень–подложка и плотность энергии лазерного излучения, определяют энергетическое, пространственное и временное распределения частиц, достигающих поверхности подложки. В частности, продемонстрировано, что изменение газодинамического режима разлёта факела приводит к существенным изменениям толщины и элементного состава формируемых плёнок. При этом в данной работе не рассматриваются ни процессы зарождения и роста плёнки на поверхности подложки, ни влияние параметров газодинамического разлёта лазерного факела на кинетические и термодинамические условия роста и формирование морфологии и кристаллической структуры плёнки.

В более поздних обзорах основное внимание уделяется роли подложки, адатомной диффузии, зародышеобразованию и структурообразованию [15]. При этом газодинамические

режимы разлёта факела и формирование параметров потока частиц у поверхности подложки (энергетическое, пространственное и временное распределения) обычно рассматриваются как внешние условия и не вводятся как часть единой модели роста.

Аналогично, в работах Warrender и соавт. [83–85] показано, что изменение параметров процесса осаждения, в частности частоты следования лазерных импульсов, позволяет управлять характеристиками формируемых плёнок, и предложены модели, в которых важную роль играет поток осаждаемого материала. Однако физические механизмы формирования этого потока у поверхности подложки, определяемые газодинамикой разлёта лазерного факела в вакууме или разреженной газовой среде, в явном виде не анализируются.

Наконец, в ряде работ отмечается, что высокая кинетическая энергия частиц при наносекундном лазерном осаждении может приводить к увеличению эффективной поверхностной подвижности адатомов [86–89] и тем самым влиять на размеры, форму и распределение наноструктур [90]. Вместе с тем такие результаты, как правило, носят качественный характер и не формируют параметрически замкнутого описания, связывающего газодинамические условия разлёта факела с термодинамическими и кинетическими факторами роста и свойствами формируемых плёнок.

Следует отметить, что физика процессов роста тонких плёнок на поверхности подложки в существенной степени определяется свойствами конкретного материала, включая поверхностную энергию, характер взаимодействия с подложкой, диффузионную подвижность адатомов и термодинамическую устойчивость формируемых фаз. В этой связи исследование взаимосвязи газодинамических условий осаждения и процессов роста плёнки целесообразно проводить на модельной системе, в которой влияние параметров переноса вещества на морфологию и свойства формируемой плёнки проявляется наиболее наглядно.

Тонкие металлические плёнки благородных металлов представляют собой удобный объект для такого рода исследований, поскольку их структура и функциональные свойства оказываются чрезвычайно чувствительными как к термодинамическим условиям роста, так и к кинетическим параметрам осаждения, определяемым характеристиками потока частиц, достигающих поверхности подложки, как было показано ранее [82–85]. В этом случае даже относительно небольшие изменения энергетического, пространственного или временного распределения осаждаемого материала могут приводить к существенным изменениям морфологии плёнки — от изолированных островков к квазинепрерывным и сплошным структурам.

Для многих оптических датчиков, детекторов и электронных устройств необходим сплошной и гладкий металлический слой, который будет действовать как поглощающий слой или электрод [91,92]. Золото является перспективным кандидатом из-за его хорошего отклика в

видимом диапазоне, инертности и высокой электропроводности [93–96]. Для требования прозрачности и гибкости, а также экономии затрат и сохранения ресурсов, максимально возможное уменьшение толщины непрерывного слоя золота имеет важное значение для большинства оптических и электронных устройств, таких как, например, гибкие устройства. Поэтому в последние годы значительно возрастает внимание к изготовлению проводящих и непрерывных пленок золота толщиной менее 10 нм (сверхтонкие пленки золота) [97,98].

Таким образом, исследование процессов наносекундного лазерного осаждения сверхтонких плёнок золота представляет собой не только актуальную прикладную задачу, но и удобную модельную систему для анализа взаимосвязи газодинамики разлёта лазерного факела и процессов формирования плёнки на поверхности подложки.

Глава 2. Методы и подходы

В данной главе приведено описание экспериментальных и теоретических методов, использованных для исследования процессов наносекундного лазерного осаждения тонких плёнок. Особенностью данных процессов является их развитие на малых пространственных и временных масштабах, что существенно ограничивает возможности *in situ* диагностики.

В этих условиях информация о характере взаимодействия лазерного излучения с мишенью, динамике разлёта продуктов абляции и особенностях переноса вещества может быть получена на основе анализа конечных результатов лазерного воздействия, а также с использованием численного моделирования динамики лазерного факела. В настоящей работе были задействованы оба подхода.

Анализ экспериментальных данных осуществлялся на основе комплексного исследования морфологических, структурных, оптических, химических и электрофизических свойств осаждённых плёнок, сформированных в различных газовых средах и при разных режимах лазерного осаждения. Для интерпретации полученных результатов и уточнения роли газодинамических процессов использовалось прямое статистическое моделирование Монте-Карло динамики лазерного факела, позволившее проанализировать особенности разлёта продуктов абляции и их влияние на условия осаждения материала на подложку.

2.1. Экспериментальные установки и режимы наносекундного лазерного осаждения

В работе использовались экспериментальные установки для наносекундного лазерного осаждения, обеспечивающие формирование плёнок в широком диапазоне технологических условий. На рисунке 2.1а схематично представлен процесс осаждения плёнки на подложку методом наносекундного лазерного осаждения, а также экспериментальная установка, предназначенная для осаждения плёнок при комнатной температуре. Для осаждения плёнок с нагревом подложки применялась установка, схематически показанная на рисунке 2.1б.

Лазерная абляция мишеней осуществлялась с использованием импульсного твердотельного Nd:YAG-лазера. В экспериментах применялись первая ($\lambda = 1064$ нм) и вторая ($\lambda = 532$ нм) гармоники лазерного излучения. Временной профиль импульса имел гауссову форму, длительность импульса по уровню полувысоты составляла порядка 8–10 нс, а частота следования импульсов находилась в диапазоне 7–15 Гц.

Осаждение плёнок проводилось как в атмосфере аргона и кислорода при давлениях 10–100 Па, так и в условиях среднего и высокого вакуума в диапазоне 0,01–2 Па. Выбор газовой среды и фонового давления позволял целенаправленно управлять химическим составом, структурой и физическими свойствами формируемых плёнок, а также исследовать влияние газодинамических процессов на перенос аблированного материала от мишени к подложке.

В качестве мишеней использовались $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) и золото высокой чистоты (99,99%). Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени выбиралась в диапазоне оптимальных значений для соответствующих материалов и составляла 7 Дж/см² для золота [99] и 4 Дж/см² для YBCO [100]. Регулирование плотности энергии осуществлялось изменением энергии импульса за счёт поворота плоскости поляризации лазерного пучка, а также изменением условий фокусировки лазерного излучения. Расстояние между мишенью и подложкой в зависимости от конфигурации установки составляло 20–35 мм. Эффективная площадь лазерного пятна определялась по критерию $1/e^2$ с использованием профилометра лазерного пучка BEAMAGE-3.0 (Gentec-EO) и изменялась в диапазоне 0,04–0,4 мм².

Сверхтонкие золотые плёнки осаждались при комнатной температуре без использования смачивающих слоёв. Мишень из золота была установлена под углом 45° к падающему лазерному пучку. Для предотвращения образования кратеров на поверхности мишени и повышения однородности толщины осаждаемых плёнок мишень и подложка монтировались на двухкоординатном трансляционном столе и синхронно перемещались относительно неподвижного лазерного пучка по серпантинной траектории. Для дополнительного повышения однородности осаждения использовалась маска, ограничивавшая область напыления на кварцевой подложке.

В качестве подложек применялись монокристаллические пластины кремния Si ориентации (100), сапфира Al_2O_3 ориентации (1 $\bar{1}$ 02), а также кварцевые стёкла. Перед осаждением плёнок подложки подвергались многостадийной процедуре очистки, включающей ультразвуковую обработку в водном растворе лауретсульфата натрия, последующую очистку в дистиллированной воде, этиловом спирте и заключительную промывку в дистиллированной воде. Использование лауретсульфата натрия обусловлено его высокой эффективностью при удалении органических загрязнений и субмикронных частиц, стабильностью в условиях ультразвуковой обработки и отсутствием остаточных адсорбированных или проводящих слоёв на поверхности подложек.

Осаждение тонких плёнок YBCO толщиной 200 нм осуществлялось в диапазоне 650–800°C. Размер подложки Al_2O_3 , на которую осаждалась плёнка, составлял 18×4 мм². После

осаждения плёнки YBCO подвергались пост отжигу при температуре 500°C и давлении кислорода 10^5 Па в течение 1 часа.

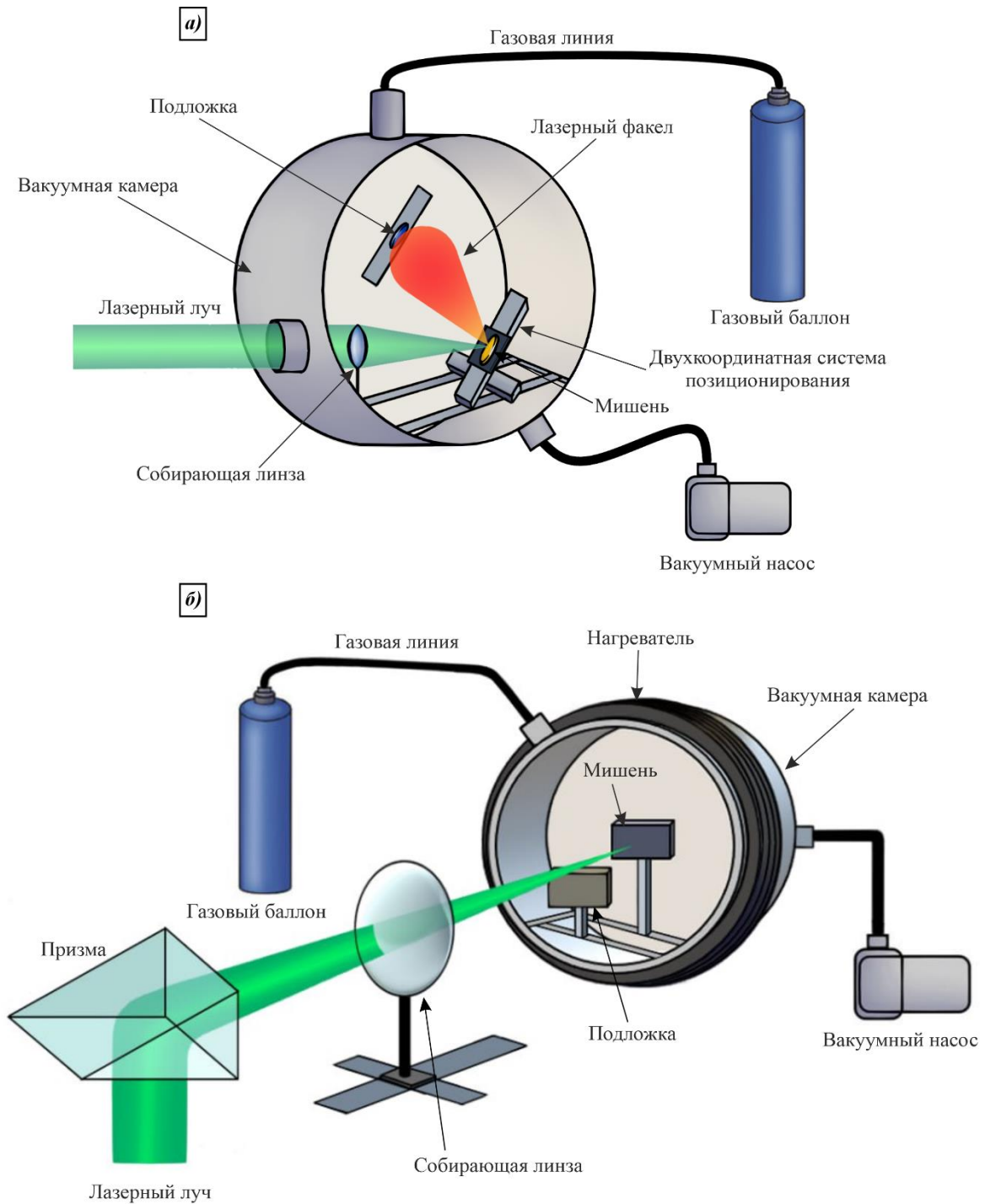


Рисунок 2.1. Схематическое изображение установки и процесса наносекундного лазерного осаждения. (а) Установка наносекундного лазерного осаждения при комнатной температуре подложки. (б) Установка наносекундного лазерного осаждения с нагревом подложки.

2.2. Методы анализа образцов

Для комплексного исследования морфологических, структурных, оптических, химических и электрофизических свойств напылённых плёнок использовался набор взаимодополняющих экспериментальных методов.

Морфология поверхности и характер роста плёнок исследовались методами сканирующей и атомно-силовой микроскопии. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применялась для анализа морфологии поверхности, степени покрытия подложки и характерных размеров структурных элементов. Исследования проводились с использованием микроскопа Hitachi SU8220, оснащённого системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), что позволяло одновременно получать информацию об элементном составе образцов. Также для исследования морфологии поверхности плёнки, оценки шероховатости и определения толщины плёнок использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ). Измерения проводились на микроскопе Bruker MultiMode 8. Для определения толщины часть поверхности подложки локально очищалась от плёнки путём регулирования усилия прижима алмазного зонда (TipsNano, DRP_In) в контактном режиме, после чего по профилям высоты на границе очищенной области определялась геометрическая толщина плёнки. В том же приборе проводились измерения распределения поверхностного потенциала методом кельвин-зондовой силовой микроскопии.

Измерения распределения поверхностного потенциала проводились методом кельвин-зондовой силовой микроскопии с использованием зондов с золотым покрытием (NSG10 Au) и радиусом закругления порядка 30 нм. Сканирование осуществлялось по четырёхпроходной методике: в первых двух проходах определялась морфология поверхности, в последующих — распределение поверхностного потенциала.

Для анализа плёнок с островковой морфологией и определения их кристаллической структуры применялась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Исследования проводились на микроскопе JEM-2010 с пространственным разрешением до 0,1 нм, что позволяло анализировать структуру отдельных островков и нанокристаллитов.

Оптические свойства плёнок и их массовая толщина исследовались методом спектрофотометрии. Спектры пропускания регистрировались на спектрографе СФ-2000 в диапазоне длин волн 193–1050 нм при спектральном разрешении менее 1 нм. Определение толщины осуществлялось путём анализа спектров пропускания в ультрафиолетовой области по методике, подробно описанной в работе [101].

Химический состав и химические состояния элементов в приповерхностном слое исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения РФЭС проводились с использованием системы SPECS GmbH, оснащённой анализатором энергии электронов ASTRAIOS 190 и двумерным КМОП-детектором. В качестве источника возбуждения применялось монохроматическое излучение Al K α (ширина рентгеновского пятна — 0,5 мм на полувысоте при мощности анода 20 Вт). Спектры РФЭС регистрировались при нормальном угле испускания и постоянной энергии пропускания 50 эВ, с полным энергетическим разрешением $\leq 0,7$ эВ. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по линии Ag 3d $_{5/2}$, устанавливаемой на энергии связи $368,22 \pm 0,05$ эВ относительно уровня Ферми EF. Измерения проводились в режиме *ex-situ*.

Электрофизические свойства плёнок исследовались путём измерения вольт-амперных характеристик и поверхностного сопротивления с использованием параметрического анализатора полупроводниковых приборов Keithley 4200-SCS Semiconductor, оснащённого модулем измерения сверхмалых токов 4210-SMU. Измерения поверхностного сопротивления проводились методом Ван дер Пау.

2.3. Изготовление макетов полупрозрачного и прозрачного нагревательных элементов

Для изготовления макетов полупрозрачных и прозрачных нагревательных элементов тонкие и сверхтонкие плёнки золота осаждались на подложки из плавленого кварца методом наносекундного лазерного осаждения в рамках методики, описанной в пункте 2.1. После осаждения плёнок к ним припаивались два электрических контакта, предназначенных для нагрева образцов и измерения вольт-амперных характеристик. Для предотвращения механических повреждений плёнок золота и образования дискретных частиц в области контактов при нагреве использовался индиевый припой высокой чистоты (99,99 %), обладающий относительно низкой температурой плавления (156 °C). В качестве источника напряжения применялся лабораторный источник питания SPS-1820.

Измерение температуры нагрева полупрозрачных и прозрачных нагревательных элементов проводилось с использованием тепловизионной камеры NEC TH7102IR, работающей в спектральном диапазоне 8–14 мкм, оснащённой макрообъективом TH 71-377. Камера располагалась на расстоянии 6 см от исследуемого объекта. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием программного обеспечения ThermoTracer. Измерения

температуры проводились в высокотемпературном диапазоне; относительная погрешность измерения температуры не превышала 5 %.

2.4. Методика определения электрооптических критериев качества

Электрооптический критерий качества (Figure of Merit, FoM) используется в качестве количественного показателя для комплексной оценки оптических и электрических свойств прозрачных проводящих материалов и структур, а также для определения их пригодности для конкретных практических применений. Основное назначение FoM заключается в сопоставлении коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления, которые являются взаимосвязанными, но часто конкурирующими параметрами.

За последние десятилетия было предложено несколько подходов к определению FoM для оценки эффективности прозрачных проводящих электродов. Впервые концепция электрооптического критерия качества была введена Фрейзером и Куком в 1972 году [102]. В их работе FoM был определён как отношение коэффициента оптического пропускания при длине волны 550 нм к поверхностному сопротивлению:

$$FoM = \frac{T_{550}}{R_s},$$

где R_s — поверхностное сопротивление, а T_{550} — коэффициент пропускания при длине волны 550 нм. Однако последующие исследования показали, что данный критерий отдаёт предпочтение пленкам с относительно низкой прозрачностью (порядка 30–40 %) [103], что существенно ограничивает его практическую применимость для оптоэлектронных устройств. С целью устранения данного недостатка Хаак в 1976 году предложил модифицированную формулировку FoM [103], в которой вклад прозрачности был усилен за счёт введения степенного множителя:

$$FoM = \frac{T_{550}^{10}}{R_s}.$$

Использование данной зависимости приводит к смещению оптимального значения FoM в область высоких коэффициентов пропускания (выше 90 %) [103], что делает критерий более релевантным для практических применений прозрачных проводящих электродов. В рамках данного подхода максимальные значения FoM достигаются при высокой прозрачности при условии сохранения приемлемой электропроводности.

Альтернативный безразмерный электрооптический критерий был предложен Дресселем и Грюнером. В их модели FoM определяется следующим образом [104,105]:

$$FoM = \frac{188.5}{R_s \left(\frac{1}{\sqrt{T_{550}}} - 1 \right)}.$$

Несмотря на широкое распространение данного подхода, последующие исследования показали, что данный критерий применим преимущественно к тонким однородным слоям и может приводить к переоценке значимости низкого поверхностного сопротивления при малых значениях коэффициента пропускания [105,106].

В более поздних работах Cisneros-Contreras и соавт. были выявлены ограничения классического критерия Хааке при анализе прозрачных проводящих электродов с пониженной прозрачностью [107]. Для повышения чувствительности оценки ими была предложена модифицированная версия, получившая название *FoM Haacke High Resolution*. Данный подход обеспечивает увеличение разрешающей способности FoM на два порядка величины за счёт увеличения весового вклада прозрачности по отношению к поверхностному сопротивлению. Модифицированный критерий определяется выражением:

$$FoM = \frac{T_{550}}{10\sqrt{R_s}}.$$

Данная модификация значительно повышает чувствительность FoM для прозрачных электродов с низким коэффициентом пропускания.

Поскольку в настоящей работе электрооптический критерий качества используется в качестве сравнительной характеристики, значения FoM были рассчитаны с применением всех методик, предложенных Фрейзером и Куком, Хааке, Дресселем и Грюнером, а также Cisneros-Contreras и соавт. Также использование нескольких критериев позволяет избежать смещения интерпретации свойств плёнок, связанного с особенностями конкретного определения FoM.

2.5. Изготовление макета датчика теплового потока

Для изготовления макета датчика теплового потока тонкие плёнки YBCO наносились методом наносекундного лазерного осаждения на коммерчески доступные подложки $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ производства фирмы «Монокристалл» (Россия) в рамках методики, описанной в пункте 2.1. Полученные плёнки формировали чувствительный элемент датчика. В рамках той же методики методом наносекундного лазерного осаждения формировались электрические контакты в виде электродов из золота толщиной 200 нм и размером 4×4 мм². Для измерения теплового потока на поверхность чувствительной области датчика размером 10×4 мм² наносился тонкий поглощающий слой Black Pyromark 2500 толщиной порядка 1 мкм, обладающий степенью поглощения порядка 94 % в ближнем инфракрасном диапазоне [108].

2.6. Прямое статистическое моделирование динамики разлета лазерного факела

Для исследования газодинамических процессов, протекающих при разлёте продуктов лазерной абляции, были выполнены численные расчёты расширения лазерного факела в вакууме и в разреженной атмосфере фонового газа методом прямого статистического моделирования Монте-Карло (Direct Simulation Monte Carlo, DSMC) [109]. Моделирование проводилось с использованием кода LasInEx (Laser-Induced Expansion) [110–113], который ранее успешно применялся для решения различных задач наносекундной лазерной абляции и был многократно верифицирован [110,114,115].

Расчёты выполнялись в осесимметричной постановке для различных радиусов пятна испарения. Длина вычислительной области составляла от 20 до 50 мм, радиус — от 9 до 40 мм. Рассматривается испарение атомов золота с массой частиц 197 а.е.м. В качестве фоновой среды рассматривались аргон и кислород с массами частиц 40 и 32 а.е.м., соответственно.

Взаимодействие частиц моделировалось в приближении столкновений твёрдых сфер с одинаковым сечением столкновения для всех частиц. Для задания сечения столкновения каждой частице приписывался эффективный диаметр, определяемый на основе параметров потенциала Леннарда–Джонса [110]:

$$d = d_{LJ} \sqrt{\Omega(k_B T / \varepsilon)},$$

где d_{LJ} — диаметр столкновения Леннарда–Джонса, k_B — постоянная Больцмана, ε — глубина потенциальной ямы потенциала Леннарда–Джонса, T — температура газа, а $\Omega(k_B T / \varepsilon)$ — табличный интеграл столкновения. Параметры d_{LJ} , ε/k_B и $\Omega(k_B T / \varepsilon)$ определялись согласно [116] как:

$$d_{LJ} = 1,222 \cdot \left(\frac{V_m}{N_A} \right)^{1/3},$$

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 1,92 \cdot k_B T_m,$$

$$\Omega(k_B T / \varepsilon) = \frac{1,16145}{\left(\frac{k_B T}{\varepsilon} \right)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{e^{0,7732 \cdot \frac{k_B T}{\varepsilon}}} + \frac{2,16178}{e^{2,43787 \cdot \frac{k_B T}{\varepsilon}}},$$

где V_m — молярный объём вещества, N_A — число Авогадро, T_m — температура плавления.

Испарённые частицы поглощались при достижении любой границы вычислительной области. Частицы фонового газа при столкновении с поверхностью мишени или подложки диффузно отражались с температурой поверхности, тогда как на открытых границах они поглощались. Дополнительно на открытых границах задавался входящий поток фонового газа с нулевой средней скоростью при заданных температуре и давлении.

В течение 10 нс, соответствующих длительности лазерного импульса, с поверхности эффективного пятна испарения задавался постоянный и пространственно однородный поток частиц. Следует отметить, что учёт временной эволюции температуры поверхности [117,118] и её радиальной неоднородности, обусловленной гауссовым профилем лазерного пучка [119], оказывает незначительное влияние на энергетические и скоростные распределения частиц при наносекундной лазерной абляции в вакууме. При этом эффективный радиус пятна испарения составляет приблизительно половину радиуса пятна лазерного облучения [120]. При фоновом давлении 10 Па средняя длина свободного пробега частиц фонового газа составляет порядка 0,7 мм, что почти на порядок превышает радиус пятна испарения (около 0,07 мм при радиусе пятна облучения 0,15 мм). Несмотря на то, что при повышенных давлениях вклад столкновений вблизи поверхности мишени возрастает, ранее было показано, что пространственные особенности источника быстро сглаживаются в процессе расширения факела, и на расстояниях порядка нескольких радиусов пятна динамика разлёта становится слабо чувствительной к деталям начального распределения температуры и потока [121]. В связи с этим в настоящей работе использовалась упрощённая модель источника с постоянной температурой и однородным потоком частиц по всей площади эффективного пятна испарения.

Расширение лазерного факела моделировалось на временном интервале до 300 мкс. Внутренние степени свободы молекул, ионизационные процессы и химические реакции в расчётах не учитывались. Плотность энергии лазерного излучения составляла 7 Дж/см². Поглощение лазерного излучения в формирующемся облаке приводит к нагреву нейтрального газа вследствие столкновений нейтральных молекул с ионами и процессов рекомбинации. Для эффективного учёта этих эффектов задавалась модельная температура поверхности испарения 20 000 К, превышающая реальную температуру поверхности при лазерном нагреве [99], но обеспечивающая корректное воспроизведение времяпролетных распределений частиц при абляции золота в вакууме [110].

Общее количество испарившихся частиц определялось на основе известных экспериментальных данных о скорости абляции, составляющей порядка 250 монослоёв/мм² (что эквивалентно 0,3 мкг/мм²) при плотности энергии лазерного излучения 7 Дж/см² [110], с учётом того, что приблизительно 30 % аблированных частиц возвращаются на поверхность мишени в процессе расширения факела [119]. Так, для радиуса пятна испарения 0.1 мм это соответствует массе испаренного вещества 16 нг и общему числу испаренных частиц $5 \cdot 10^{13}$.

В расчётах использовалась стандартная схема метода прямого статистического моделирования Монте-Карло. Физическая область разбивалась на вычислительные ячейки, а эволюция газовой среды описывалась дискретными шагами по времени. Моделирование

включало два этапа: свободное (бесстолкновительное) движение частиц и моделирование столкновений между ними. Состояние каждой модельной частицы задавалось её координатами и вектором скорости. Столкновения моделировались с использованием схемы *no-time-counter*. Число пар частиц, выбираемых для столкновения в ячейке за временной шаг Δt , определялось выражением

$$N_{col} = \frac{N_{cell}(N_{cell} - 1)F_N\sigma c_{r,max}}{2V_C}$$

где N_{cell} — число модельных частиц в ячейке, F_N — число реальных частиц, представляемых одной модельной частицей, σ — полное сечение столкновения, c_r — относительная скорость двух молекул, а V_C — объём ячейки. Затем, если выбранная пара молекул удовлетворяет условию $c_r/c_{r,max} > R_f$, вычисляются новые скорости молекул, в противном случае скорости молекул остаются неизменными (здесь R_f — случайное число, равномерно распределённое в интервале от 0 до 1).

2.7. Выводы к главе 2

В данной главе представлен комплекс экспериментальных и теоретических методов, использованных для исследования процессов наносекундного лазерного осаждения тонких плёнок. Применение совокупности методов обусловлено многостадийным характером лазерной абляции и переноса вещества, а также ограниченными возможностями прямой *in situ* – диагностики на ранних этапах формирования факела. Для интерпретации экспериментальных данных и анализа роли газодинамических процессов применялось прямое статистическое моделирование Монте-Карло динамики лазерного факела. Использование метода прямого статистического моделирования Монте-Карло позволило проанализировать особенности разлёта продуктов абляции и их влияние на условия осаждения материала на подложку.

Описанные в главе методы и подходы обеспечивают корректную интерпретацию экспериментальных результатов и служат основой для анализа и обсуждения данных, представленных в последующих главах.

Глава 3. Осаждение тонких и сверхтонких пленок золота в вакууме

3.1. Наносекундное лазерное осаждение тонких и сверхтонких пленок золота в вакууме.

Пленки золота были получены методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме. Осаждение проводилось при остаточном давлении не более 2 Па. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 20 мм. Толщина плёнок варьировалась за счёт изменения количества лазерных импульсов. Плотность энергии лазерного излучения была 7 Дж/см^2 , площадь эффективного пятна лазерного излучения $S_{\text{эф}} = 0,1 \text{ мм}^2$.

Как видно из рисунка 3.1а, спектры пропускания для всех исследованных толщин имеют схожую форму, что указывает на сохранение общего механизма взаимодействия электромагнитного излучения с тонкой плёнкой золота. В спектрах пропускания отсутствуют локальные минимумы, характерные для возбуждения локализованных поверхностных плазмонных резонансов, что свидетельствует об отсутствии дискретных металлических островков и указывает на формирование сплошного металлического слоя [122]. Уменьшение пропускания в УФ-области спектра обусловлено возбуждением внутренних переходов. По мере увеличения длины волны вклад отклика валентных электронов ослабевает, в то же время энергия фотонов остается еще достаточно высокой для возбуждения электронов проводимости [101]. Это приводит к возникновению пика «прозрачности» в середине оптического диапазона. Дальнейшее уменьшение энергии фотонов обеспечивает, согласно теории Друде-Зомерфельда [123], включение в процесс все большего количества электронов проводимости и прозрачность материала уменьшается.

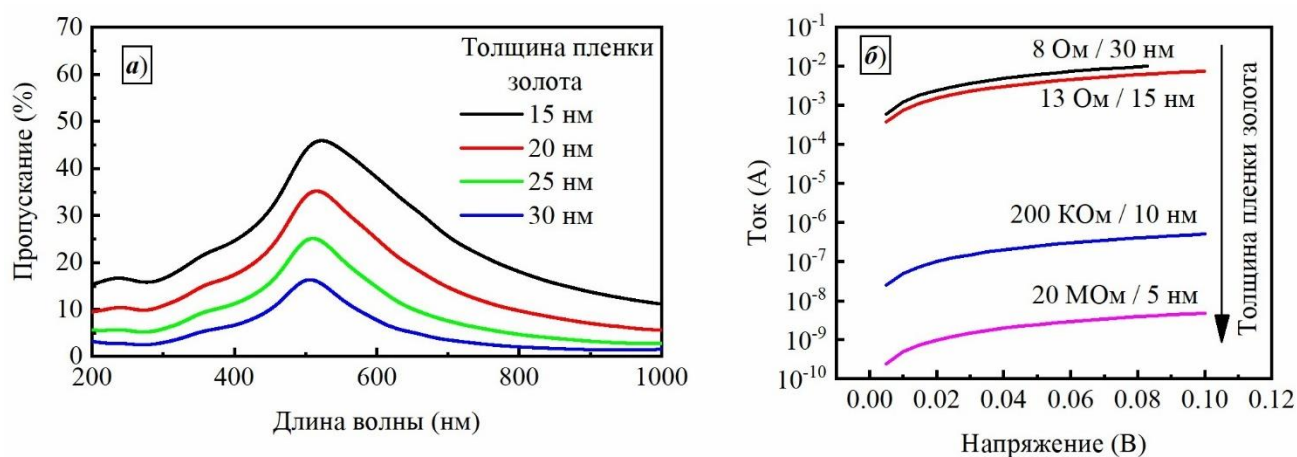


Рисунок 3.1. Зависимость спектров пропускания (а) и ВАХ (б) от толщины пленок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме.

С уменьшением толщины плёнки наблюдается рост коэффициента пропускания во всём спектральном диапазоне, при этом положение максимума существенно не изменяется, а увеличивается лишь его амплитуда. Это свидетельствует о том, что изменение толщины приводит преимущественно к уменьшению суммарного оптического поглощения, не изменяя электронную структуру материала.

На рисунке 3.1б представлены вольт-амперные характеристики плёнок золота различной толщины. Для плёнок толщиной 15–30 нм сопротивление находится в диапазоне 8–13 Ом и возрастает при уменьшении толщины плёнки. При этом форма вольт-амперных характеристик остаётся неизменной, что свидетельствует о сохранении механизма переноса заряда, тогда как изменение сопротивления носит количественный характер. Рост сопротивления при уменьшении толщины обусловлен уменьшением эффективного поперечного сечения проводящего слоя и усилением рассеяния носителей заряда. Когда толщина металлической плёнки становится сравнимой или меньше длины свободного пробега электронов, объёмная проводимость, предсказанная классической моделью Друде, перестаёт адекватно описывать поведение системы. В объёмных металлах основными механизмами рассеяния электронов являются взаимодействие с фононами, дефектами кристаллической решётки и примесями. В тонких плёнках вклад этих механизмов уменьшается по сравнению с рассеянием носителей заряда на границах плёнки, которое становится доминирующим механизмом релаксации импульса [124]. Увеличение сопротивления тонких металлических плёнок при уменьшении их толщины было описано Фуксом и Зондгеймером на основе решения уравнения Больцмана с учётом граничных условий на поверхностях плёнки [125,126]. Таким образом, полученные экспериментальные результаты демонстрируют ожидаемое для тонких металлических плёнок поведение сопротивления при уменьшении толщины и качественно соответствуют модели Фукса–Зондгеймера.

При уменьшении толщины плёнки до 10 нм и менее наблюдается резкое увеличение сопротивления вплоть до сотен кОм и МОм, что указывает на изменение характера проводимости по сравнению со сплошными плёнками большей толщины. Такое поведение обычно связывают с переходом от сплошного металлического слоя к островковой морфологии плёнки. Данное предположение согласуется со спектрами оптического пропускания, а также с результатами исследований методом атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии.

На рисунке 3.2а представлены спектры пропускания сверхтонких плёнок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме. Видно, что спектры пропускания для всех исследованных толщин имеют схожую форму, что указывает на сохранение общего характера взаимодействия электромагнитного излучения с тонкой плёнкой

золота. Вместе с тем в красной области видимого диапазона наблюдается локальный минимум пропускания, появление которого связано с возбуждением локализованного поверхностного плазмонного резонанса в отдельных металлических островках [127–129]. В отличие от сплошных металлических плёнок, где оптический отклик определяется коллективным движением электронов проводимости во всём объёме материала, в островковых плёнках электромагнитное поле локализуется вблизи отдельных наночастиц золота [130]. В этом случае каждый островок можно рассматривать как плазмонный резонатор, в котором происходит коллективное колебание электронного газа относительно положительного ионного фона. Частота локализованного поверхностного плазмонного резонанса определяется диэлектрической функцией золота, геометрическими параметрами островков (размер, форма), а также диэлектрической проницаемостью окружающей среды [131]. Для ансамбля островков дополнительную роль играет их взаимное электромагнитное взаимодействие, которое приводит к уширению и смещению плазмонного резонанса [131]. В результате в спектрах пропускания наблюдается выраженный минимум, положение и глубина которого чувствительны к морфологии плёнки и степени изоляции отдельных островков.

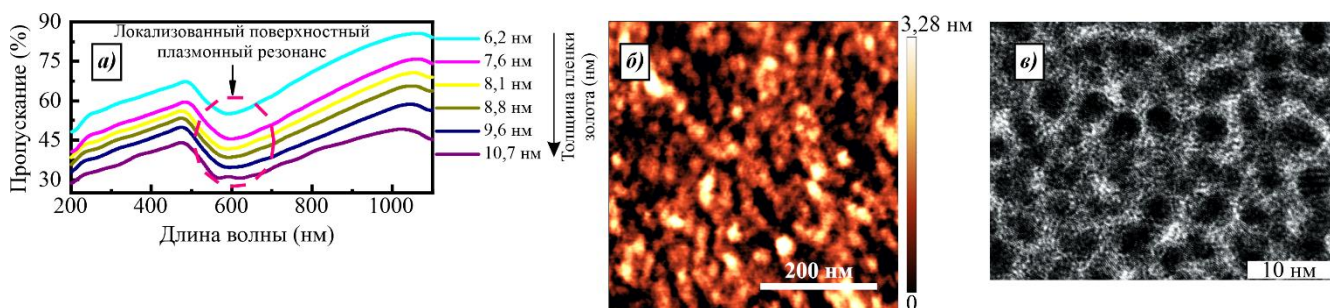


Рисунок 3.2. (а) Зависимость спектров пропускания сверхтонких пленок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме, от толщины. (б) АСМ изображение морфологии поверхности сверхтонкой пленки золота толщиной 10 нм, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме. (в) ПЭМ изображение сверхтонкой пленки золота толщиной 5 нм, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме.

Наблюдаемое плазмонное поглощение является характерным признаком островкового режима формирования металлических плёнок и может использоваться как оптический индикатор перехода от сплошной плёнки к дискретной структуре [122]. В рассматриваемом случае появление локализованного плазмонного резонанса при толщине плёнки 10 нм и менее согласуется с резким увеличением электрического сопротивления и указывает на переход от сплошного металлического слоя к островковой наноструктурированной плёнке. АСМ-изображение морфологии поверхности сверхтонкой плёнки золота, представленное на рисунке 3.2б, подтверждает данную интерпретацию и показывает, что плёнка не является сплошной и

содержит разрывы, характерные для островковой структуры. При этом между отдельными островками начинают формироваться проводящие перемычки, что приводит к снижению сопротивления по сравнению с плёнкой толщиной 5 нм, представляющей собой ансамбль изолированных островков без перемычек (рисунок 3.2в).

Таким образом, совокупный анализ показывает, что методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме возможно получение тонких сплошных плёнок золота толщиной порядка 15 нм. Плёнки данной толщины обладают сравнительно низким сопротивлением и при этом демонстрируют наибольшее оптическое пропускание среди всех исследованных сплошных плёнок, что позволяет рассматривать их как минимально возможную толщину электропроводящего слоя в рамках используемой технологии осаждения.

3.2. Полупрозрачный нагревательный элемент

На основе полученных тонких пленок золота толщиной 15 нм был изготовлен макет полупрозрачного нагревательного элемента (рисунок 3.3а) — визуально прозрачного устройства с электропроводящим слоем. Используемый в работе термин «полупрозрачный» обусловлен отсутствием в литературе общепринятого количественного критерия, однозначно определяющего границу между прозрачными и непрозрачными тонкими пленками. Как следует из спектра пропускания, представленного на рисунке 3.1а, коэффициент пропускания исследуемой пленки не позволяет отнести ее к полностью прозрачным материалам. В то же время фотография тонкой пленки золота толщиной 15 нм, напыленной на кварцевую подложку (рисунок 3.3б), демонстрирует ее визуальную прозрачность: надпись «А(3)» (цифра указывает размер шрифта), помещенная под подложку, отчетливо различима сквозь пленку. Поэтому в настоящей работе для исследуемого образца используется термин «полупрозрачный нагревательный элемент». Подобные нагревательные элементы находят применение в «умных» окнах, системах защиты от запотевания и обледенения, дисплеях и сенсорных устройствах. В частности, в «умных» окнах нагревательные элементы могут использоваться для управления термохромным переходом функциональных покрытий и поддержания требуемого температурного режима [132–134].

Традиционно прозрачные нагревательные элементы изготавливались на основе пленок прозрачных проводящих оксидов, таких как оксид индия и олова (ITO), оксид олова, легированный фтором (FTO), и оксид цинка, легированный алюминием (AZO) [135–142]. Эти материалы обеспечивают приемлемый компромисс между электропроводностью и оптической

прозрачностью в видимом диапазоне. Однако для них характерны такие недостатки, как механическая хрупкость и пониженное пропускание в ближнем инфракрасном диапазоне, обусловленное плазмонным поглощением [137,143], что ограничивает их применение в гибких и растяжимых нагревательных системах.

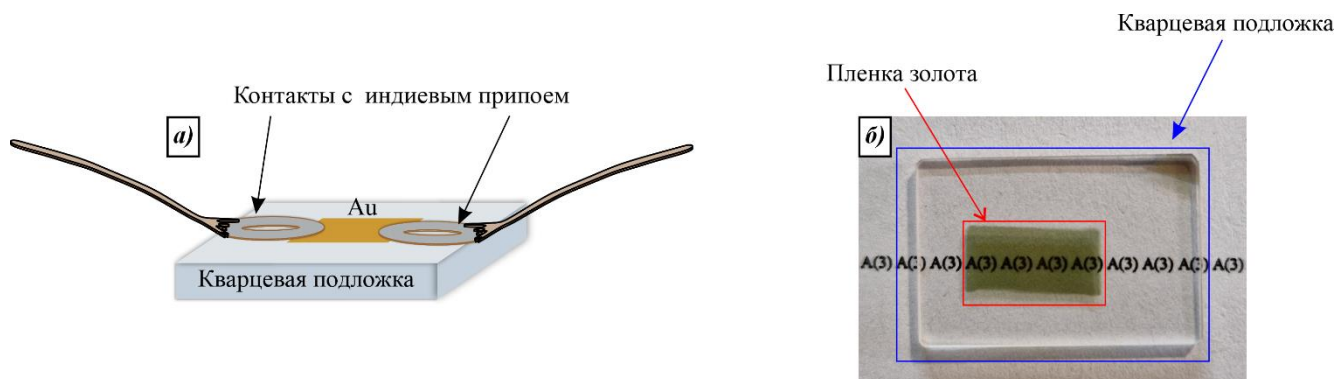


Рисунок 3.3. (а) Схематическое изображение макета полупрозрачного нагревательного элемента с припаянными контактами. (б) Фотография тонкой пленки золота толщиной 15 нм на кварцевой подложке, полученной методом наносекундного лазерного осаждения.

В последние годы активно исследуются альтернативные подходы, включая нагреватели на основе углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки и графен [144,145]. Несмотря на достигнутый прогресс, подобные материалы, как правило, требуют сложных многостадийных технологических процессов и характеризуются относительно высоким поверхностным сопротивлением.

В этом контексте перспективным решением являются сплошные тонкие металлические пленки, сочетающие высокую электропроводность, механическую прочность и технологическую простоту изготовления. На рисунке 3.4а сплошной линией представлена вольт-амперная характеристика макета полупрозрачного нагревательного элемента, а пунктирной линией – зависимость установившейся температуры от подаваемой мощности на единицу поверхности. Измерения проводились при температуре окружающей среды 32 °С и относительной влажности воздуха 28%. Полученные зависимости носят линейный характер. Максимальная температура нагрева в эксперименте составила 113 °С при подаваемой мощности 1,2 Вт (3,6 В; 334 мА). Дальнейший нагрев макета не проводился. На рисунке 3.4б представлены зависимости температуры поверхности макета нагревательного элемента от времени при различных значениях поданного напряжения (U_k). Для всех исследованных режимов наблюдается быстрый рост температуры на начальном этапе нагрева с последующим выходом на установившееся значение. Установившаяся температура возрастает с увеличением поданного напряжения. В течение первых 10 секунд происходит быстрый нагрев со скоростью 1-2 °С/с, что сравнимо со

скоростью нагрева тонкопленочных нагревателей на основе ИТО [146]. Далее при приближении и выходе температуры на стационарное значение скорость нагрева быстро падает. Аналогичное поведение наблюдается и при нагреве из стационарного состояния (начальное напряжение $U_0 = 1,85$ В).

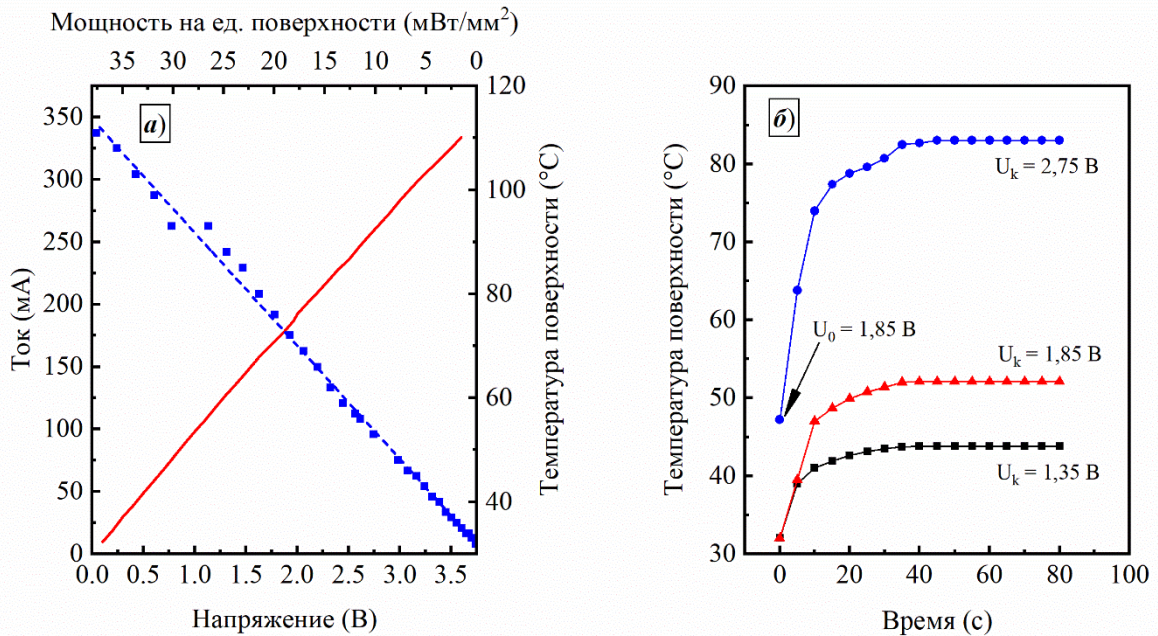


Рисунок 3.4. Характеристики макета полупрозрачного нагревательного элемента. (а) Вольт-амперная характеристика и зависимость температуры поверхности макета от подаваемой мощности на единицу площади.

Вольт-амперная характеристика представлена на рисунке сплошной линией, зависимость температуры поверхности от подаваемой мощности на единицу площади – пунктирной. (б) Зависимости температуры поверхности макета от времени для разных поданных напряжений. Квадратами и треугольниками показан нагрев макета при подаче напряжения $U_k = 1,35$ В и $U_k = 1,85$ В. Кружками показан нагрев макета при повышении напряжения с 1,85 В до 2,75 В.

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов целесообразно рассмотреть ключевые параметры нагревательных элементов, определяющие их применимость в различных технологических областях. К таким параметрам относятся время термического отклика, температура установившегося состояния, однородность нагрева, механические свойства, циклическая, термическая и электрическая стабильность, оптические характеристики, используемые материалы, размеры нагревательного элемента, а также стоимость изготовления. Значимость отдельных параметров существенно варьируется в зависимости от целевого применения. Так, для «умных» окон, ветровых стекол и дисплеев критичными являются высокая оптическая прозрачность и низкая мутность в видимом диапазоне, тогда как требуемая температура нагрева относительно невелика. В частности, температура термохромного перехода в «умных» окнах на основе гибридных структур VO_2 /графен составляет порядка 60 °С [147], а

для предотвращения запотевания или обледенения обычно достаточно температур ниже 30 °С. В то же время в таких приложениях, как системы быстрого размораживания или газовые датчики, требуются температуры порядка 100 °С и выше [148].

В таблице 3.1 приведено сравнение параметров различных нагревательных элементов, описанных в литературе. Анализ представленных данных показывает, что разработанный полупрозрачный нагревательный элемент на основе тонкой пленки золота в исследуемой конфигурации является сопоставимым, а по ряду параметров превосходит существующие аналоги. В частности, для него характерно низкое поверхностное сопротивление; более низкие значения данного параметра встречаются преимущественно у нагревателей на основе металлических сеток. Максимальная температура нагрева составила 113 °С, что соответствует среднему уровню среди известных прозрачных нагревательных элементов. Следует отметить, что в данной конфигурации максимальная температура нагрева ограничена температурой плавления индиевого припоя (~156 °С). При замене припоя на тугоплавкий металл можно ожидать увеличения максимальной температуры нагрева до ~200 °С. Дальнейшее повышение температуры приведет к существенному изменению морфологии пленки с образованием крупных агломератов [101] и деградации нагревательного элемента.

Следует отметить, что для каждой конкретной задачи конфигурация нагревательного элемента может быть оптимизирована. Так, для применения в «умных» окнах или системах защиты от запотевания и обледенения возможно уменьшение толщины металлической пленки или ее перфорация, что позволяет существенно повысить коэффициент пропускания [149,150]. При этом важным фактором остается стоимость изготовления, что предъявляет требования к используемой технологии. Классическими методами осаждения золотых пленок являются термовакуумное напыление и электронно-лучевое осаждение. Однако технология наносекундного лазерного осаждения представляется более перспективной и экономически целесообразной. Один источник лазерного излучения может использоваться как для осаждения пленки, так и для ее последующей перфорации, что позволяет в рамках единого технологического процесса варьировать оптические и электрические характеристики нагревательного элемента. Использование традиционных вакуумных технологий в подобных задачах требует применения двух отдельных установок, что приводит к увеличению производственных затрат и себестоимости нагревательных элементов на основе перфорированных металлических пленок.

Таблица 3.1. Сравнение параметров различных нагревательных элементов.

Материал электропроводящего слоя	Подложка	Площадь (см ²)	Напряжение (В)	Температура (°С)	Поверхностное сопротивление (Ом/□)	T (%)	Ссылка
Прозрачные проводящие оксиды							
Наночастицы ITO	Полиэфир	–	50	180	2500	>90%	[151]
FTO	ПЭТ	5×10	12	39	253	88	[152]
Оксид цинка, легированный галлием	Стекло	11	12	88	–	>90%	[153]
		2×2	42	90	–	90	[153]
Металл/FTO	Стекло	2,5×3,5	12	116	26,85	86	[154]
FTO/AZO	Стекло	2,5×2,5	12	72	36,7	82	[155]
Углеродные наноструктуры							
Многостенные углеродные нанотрубки	ПЭТ/Стекло	0,65×0,85	15	77	699	83	[156]
Одностенные углеродные нанотрубки	ПЭТ/Стекло	4×4	12	~95	580	79	[144]
	Стекло	1×1	60	47	2600	95	[157]
Отожженный оксид графена	Кварц/Полиимид	2×1,4	60	206	641	81	[158]
Легированный графен	ПЭТ	4×4	12	100	43	89	[159]
	Стекло	2×2	12	110	66	90	[160]
Графен	Полиимид	2,5×2,5	–	60	520	70	[161]
Металлические сетки и нанопроволоки (НП)							
AgНП	Стекло/ПЭТ	2,5×2,5	7	55	33	90	[162]
	ПЭТ/Стекло	25×20	7	100	10	90	[163]
Au сетка	Кварц	2,5×2,5	15	600	5,4	87	[164]
Ag сетка	ПЭТ	1×1	0,8	72	2	60	[165]
	ПЭТ	3,5×2,5	–	110	7	86	[166]
	Кварц	2,5×2,5	6	85	6	82	[167]
	Стекло	2,5×2,5	9	167	1	77	[168]
	ПЭТ	3×4	10	105	20	70	[169]
	Выпуклая линза	~28	5	105	1,49	78	[170]
Гибридные материалы							
Одностенные углеродные нанотрубки и AgНП	ПЭТ	4×4	15	110	~50	~85	[171]
AgНП и одностенные углеродные нанотрубки	Пластик	–	15	150	~20	>90	[172]
Ag сетка и ITO	ПЭТ	3×4	12	43	300	88	[173]
AgНП и полиимид	–	5×5	7	130	25	86	[174]
AgНП и поли (3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат	Стекло/ПЭТ	5×6	4	86	4	70	[175]

3.3. Островковый механизм формирования пленки золота

3.3.1. Энергетические условия реализации островкового роста

Начальная стадия осаждения плёнки золота из газовой фазы на кварцевые и кремниевые подложки, реализуемая в данной работе, определяется конкуренцией термодинамических и кинетических факторов. Общие закономерности роста тонких плёнок могут быть качественно поняты в рамках термодинамического подхода, основанного на анализе поверхностных энергий. В зависимости от соотношения поверхностных энергий плёнки, подложки и межфазной границы обычно выделяют три основных механизма роста тонких плёнок.

последнего роста $\varphi = 0$, следовательно, из выражения (3.1) и теоремы Вульфа [176] можно получить следующее условие:

$$\gamma_s \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F, \quad (3.2)$$

тогда как для островкового роста выполняется противоположное неравенство

$$\gamma_s < \gamma_{S/F} + \gamma_F. \quad (3.3)$$

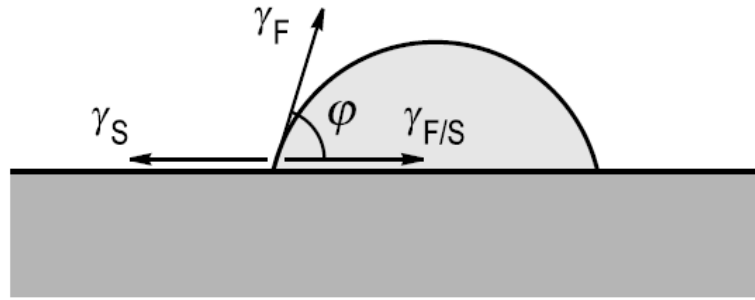


Рисунок 3.6. Схематическое изображение островка пленки на поверхности подложки.

Согласно соотношению Дюпре [176]

$$\gamma_{S/F} = \gamma_s + \gamma_F - \beta, \quad (3.4)$$

где β — работа адгезии. В рамках моделей Джирифалько–Гуда [177] и Фоукса [178] работа адгезии может быть выражена в виде

$$\beta = 2\mu\sqrt{\gamma_s\gamma_F}, \quad (3.5)$$

где μ — поправочный коэффициент, равный единице в случае преобладания дисперсионных сил взаимодействия. Поскольку золото является металлом с высокой поверхностной энергией и взаимодействие золота с кварцем — неполярным диэлектриком — в основном носит ван-дер-ваальсовый характер [179], выражения 3.2 и 3.3 можно упростить, используя 3.4 и 3.5

$$\sqrt{\gamma_s} > \sqrt{\gamma_F}, \quad (3.6)$$

в случае последовательного роста и

$$\sqrt{\gamma_s} < \sqrt{\gamma_F}, \quad (3.7)$$

в случае островкового роста. Таким образом, условие реализации механизма Вольмера–Вебера сводится к сравнению поверхностных энергий подложки и плёнки. Поверхностная энергия

золота составляет порядка 1400 эрг/см^2 [180], тогда как для кварца она составляет около 605 эрг/см^2 [181]. Следовательно, согласно приведённому условию, рост золота на кварцевых и кремниевых подложках должен реализовываться по островковому механизму, что согласуется с результатами АСМ и ПЭМ (рисунок 3.2б и 3.2в).

Полученное теоретическое обоснование реализации механизма роста Вольмера–Вебера также подтверждается результатами фундаментальных исследований, описанными в литературе. Q. Li *et al.* наблюдали рост кластеров золота в атомном масштабе как на кристаллических подложках оксида магния (MgO), так и на аморфных углеродных подложках с использованием сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с коррекцией аберраций в режиме кольцевого тёмнопольного контраста [182]. Было показано, что рост кластеров золота на аморфных подложках реализуется по островковому механизму и существенно зависит от природы подложки. На кристаллических подложках формируются эпитаксиально-когерентные кластеры, тогда как на аморфных подложках рост носит стохастический характер и сопровождается ранним переходом от двумерного к трёхмерному режиму роста.

3.3.2. Морфологическая эволюция и порог перколяции при росте плёнки золота

После начальной стадии зародышеобразования на поверхности подложки формируются изолированные металлические островки различного размера (рисунок 3.7а). На этом этапе рост плёнки определяется как поверхностной диффузией адатомов золота, так и их захватом уже сформировавшимися зародышами, что приводит к увеличению размеров островков и их неравномерному распределению по поверхности подложки.

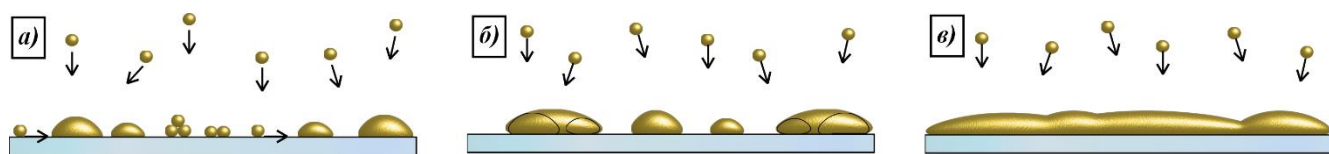


Рисунок 3.7. Схематическое изображение морфологической эволюции плёнки золота при островковом росте: (а) зародышеобразование и рост изолированных островков; (б) коалесценция островков и формирование первых проводящих контактов; (в) образование квазисплошной плёнки и последующий вертикальный рост.

При дальнейшем осаждении золота происходит сближение и коалесценция соседних островков (рисунок 3.7б). На этой стадии рост плёнки определяется не только адсорбцией адатомов из газовой фазы, но и слиянием островков, сопровождающимся уменьшением общей площади границ и снижением поверхностной энергии системы. В результате формируются

вытянутые и неравномерные металлические образования, между которыми начинают возникать первые электрические контакты.

Заключительная стадия роста соответствует формированию квазисплошной металлической плёнки (рисунок 3.7в), когда большая часть поверхности подложки оказывается покрытой золотом. После завершения коалесценции островков дальнейший рост плёнки происходит преимущественно за счёт вертикального разрастания зёрен, тогда как латеральный рост становится энергетически менее выгодным.

Между стадиями латерального роста островков и формирования сплошной плёнки существует промежуточная область толщин, соответствующая так называемому порогу перколяции. Порог перколяции определяется как минимальная толщина плёнки, при которой между отдельными островками формируется непрерывная сеть проводящих каналов. Именно при достижении этой толщины плёнка приобретает выраженные электропроводящие свойства [59], несмотря на то что поверхность подложки ещё не полностью покрыта металлическим слоем. До достижения порога перколяции перенос заряда осуществляется преимущественно за счёт туннелирования между изолированными островками, тогда как после формирования перколяционной сети доминирующим становится вклад металлической проводимости.

Из анализа спектров пропускания (рисунок 3.1а и 3.2а), атомно-силовой микроскопии (рисунок 3.2б) следует, что порог перколяции плёнок золота в исследуемой системе составляет ~ 10 нм, что хорошо согласуется с литературными данными [80].

3.3.3. Подавление островкового механизма формирования плёнки золота

Как показано в пункте 3.3.1, при осаждении золота на кварцевые и кремниевые подложки в области малых толщин реализуется островковый механизм роста, а переход к сплошной проводящей плёнке происходит после достижения порога перколяции. Для сверхтонких плёнок золота, формируемых на типичных твёрдых подложках, сообщаемые значения порога перколяции на кремнии [80], кварце [12] и слюде [183] находятся в диапазоне 5–10 нм. В задачах, где критично высокое оптическое пропускание, такие значения порога приводят к заметным оптическим потерям и, как следствие, стимулируют разработку подходов, направленных на снижение толщины формирования сплошного проводящего слоя.

Наиболее распространённая стратегия снижения порога перколяции основана на модификации поверхности подложки смачивающими слоями, которые увеличивают эффективную поверхностную энергию системы и плотность центров зародышеобразования,

подавляя рост крупных изолированных островков. В литературе в качестве таких слоёв рассматриваются, в частности, MoS₂ [80,184,185], CuO [149,186,187], MoO₃ [188], SU-8 [189], Ti/Cr [190], графен [191], ZnO:Al [192], Ni [193], ITO [194], а также различные полимерные подслои [122,195–197]. Использование подобных слоёв позволяет существенно снизить порог перколяции и обеспечить формирование квазисплошных или сплошных плёнок золота при меньших номинальных толщинах.

Другой подход связан с использованием кислородсодержащих атмосфер при формировании пленок золота на кислородсодержащих подложках. Показано, что при магнетронном распылении золота на ZnO [179], SiO₂ [198] и Al₂O₃ [199] присутствие кислорода в разряде приводит к появлению потока реакционноспособных кислородных частиц (атомарный O, ионы/радикалы, озонподобные компоненты), способных существенно изменить энергетические условия роста на стадии зарождения и коалесценции островков. Кислород рассматривается как сурфактант, временно понижающий свободную энергию поверхности растущей пленки золота и тем самым ослабляющий термодинамический стимул к укрупнению и коалесценции трёхмерных островков на оксидах. Это объясняют временным встраиванием атомов кислорода в кристаллическую решётку золота [200] самых верхних атомных слоёв при росте и с последующей сегрегацией кислорода к поверхности, что в сумме приводит к повышению плотности зародышеобразования и более раннему переходу к двумерному слоистому росту [179,198,199]. Отдельно подчёркивается роль межфазной области золото/оксид: возможна миграция кислорода из оксидной решётки или его участие в формировании локально модифицированного интерфейса, что снижает межфазную энергию и способствует «смачиванию» подложки золотом. Именно поэтому кислород-индуцированное подавление островкового роста, как правило, демонстрируется на подложках, где кислород уже присутствует в составе материала (SiO₂, ZnO, Al₂O₃ и др.), тогда как перенос этого подхода на неоксидные подложки требует дополнительных мер.

Ещё один подход к подавлению островкового роста заключается в снижении температуры подложки в процессе осаждения, вплоть до криогенных значений [12]. Понижение температуры приводит к уменьшению длины диффузионного пробега адатомов золота, что ограничивает их способность к агрегации и росту крупных островков. В результате формируются более мелкие и устойчивые нанокластеры с высокой плотностью распределения, что также способствует снижению порога перколяции и более раннему формированию квазисплошного металлического слоя.

Несмотря на сообщения об успешном снижении порога перколяции вплоть до ~1 нм [149], перечисленные методы имеют ограничения при реализации в реальных устройствах. Введение

адгезионных слоёв может сопровождаться дополнительными оптическими потерями и усложнением технологического процесса [122], а использование криогенного охлаждения повышает риск возникновения механических дефектов, таких как расслоение и растрескивание, особенно в многослойных гетероструктурах. Ограничения применения кислородсодержащих атмосфер связаны с тем, что кислород-индуцированное подавление островкового роста эффективно реализуется преимущественно на кислородсодержащих подложках (оксидных материалах), тогда как в практических оптоэлектронных устройствах осаждение золота, как правило, осуществляется на функциональные слои прибора (полупроводниковые, органические или многослойные структуры), химический состав и термодинамические свойства которых существенно отличаются от оксидных подложек. Это ограничивает универсальность кислородного подхода и требует его адаптации к конкретной архитектуре устройства. Поэтому при проектировании сверхтонких проводящих плёнок золота выбор конкретной стратегии подавления островкового роста определяется компромиссом между достижимой проводимостью, оптическими характеристиками и технологической совместимостью выбранной подложки и процесса осаждения.

3.4. Заключение к Главе 3

1. Исследованы оптические и электрические характеристики тонких плёнок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в вакууме, в широком диапазоне толщин. Показано, что для плёнок толщиной 15–30 нм спектры пропускания не содержат минимумов, характерных для локализованных плазмонных резонансов, а ВАХ имеют линейный характер; это указывает на формирование сплошного металлического слоя.

2. Установлено, что при уменьшении толщины сплошных плёнок золота в диапазоне 15 – 30 нм сопротивление возрастает (порядка 8 – 13 Ом для исследованных образцов) при сохранении формы вольт-амперных характеристик, что свидетельствует о неизменности механизма переноса заряда. Полученные данные качественно согласуются с представлениями о росте сопротивления тонких металлических плёнок при доминировании рассеяния носителей на границах, описываемом моделью Фукса–Зондгеймера.

3. Показано, что при толщине 10 нм и менее происходит переход к островковой морфологии: наблюдается резкое увеличение сопротивления до значений порядка сотен кОм – МОм, а в спектрах пропускания появляется локальный минимум в красной области, обусловленный возбуждением локализованного поверхностного плазмонного резонанса в

металлических островках. Данные АСМ и ПЭМ подтверждают наличие разрывов и островковой структуры сверхтонких плёнок.

4. На основании совокупного анализа спектров пропускания и микроскопических данных определён порог перколяции для плёнок золота, сформированных в данной системе, который составляет порядка ~ 10 нм. Показано, что плёнка толщиной 10 нм соответствует области формирования проводящих перемычек между островками, тогда как при 5 нм реализуется ансамбль преимущественно изолированных островков, что определяет крайне высокое сопротивление.

5. На основе сплошной плёнки золота толщиной 15 нм изготовлен макет полупрозрачного нагревательного элемента. Продемонстрированы линейные зависимости “ток–напряжение” и “установившаяся температура–подводимая мощность”, а также быстрый термический отклик: в первые ~ 10 с скорость нагрева составляет $\sim 1\text{--}2$ °C/с. Достигнута максимальная температура нагрева 113 °C при подводимой мощности 1,2 Вт (3,6 В; 334 мА), что подтверждает применимость полученных плёнок золота в качестве электропроводящих полупрозрачных функциональных слоёв.

6. В рамках термодинамического подхода показано, что рост плёнок золота на кварцевых и кремниевых подложках в области малых толщин энергетически соответствует механизму Вольмера–Вебера, что обусловлено соотношением поверхностных энергий ($\gamma_{\text{Au}} \gg \gamma_{\text{кварц}}$). Рассмотрены и систематизированы основные подходы к подавлению островкового роста и снижению порога перколяции (смачивающие слои, кислород как сурфактант на оксидных подложках, снижение температуры подложки) и обозначены их технологические ограничения.

Глава 4. Осаждение тонких и сверхтонких пленок золота в разреженной атмосфере фонового газа

4.1. Наносекундное лазерное осаждение сверхтонких пленок золота в разреженной атмосфере фонового кислорода

Как было показано в п. 3.3.3, использование фонового кислорода при осаждении плёнок золота может приводить к ослаблению проявлений островкового роста и способствовать формированию сплошных проводящих сверхтонких плёнок золота толщиной 10 нм и менее. В результате наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фонового кислорода при давлении 10 Па были получены сплошные проводящие сверхтонкие плёнки золота толщиной, начиная с 3 нм. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 20 мм. Толщина плёнок варьировалась за счёт изменения количества лазерных импульсов. Плотность энергии лазерного излучения была 7 Дж/см^2 , площадь эффективного пятна лазерного излучения $S_{\text{эф}} = 0,1 \text{ мм}^2$. На рисунке 4.1а представлены спектры пропускания сверхтонких плёнок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фонового кислорода. Для плёнок толщиной 4 нм и более в спектрах пропускания отсутствуют локальные минимумы, характерные для возбуждения локализованных поверхностных плазмонных резонансов, что свидетельствует об отсутствии дискретных металлических островков и указывает на формирование квазинепрерывного металлического слоя [122]. Для плёнки толщиной 3 нм наблюдается слабовыраженный локальный минимум пропускания в области ближнего инфракрасного диапазона, что может указывать на состояние, близкое к перколяционному порогу. Однако, как следует из вольт-амперной характеристики,

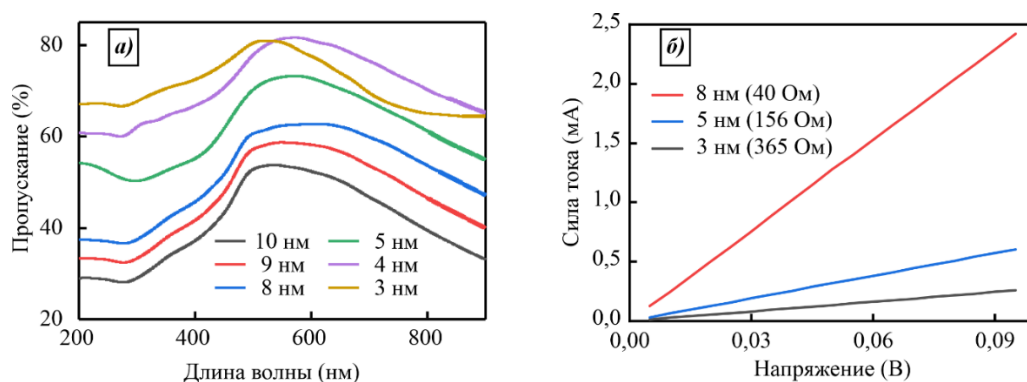


Рисунок 4.1. Оптические и электрические характеристики сверхтонких плёнок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фонового кислорода при давлении 10 Па.

(а) Спектры пропускания плёнок различной толщины. (б) Вольт-амперные характеристики.

представленной на рисунке 4.1б, плёнка золота толщиной 3 нм характеризуется конечной электрической проводимостью. Таким образом, использование фонового кислорода при наносекундном лазерном осаждении позволяет формировать сверхтонкие проводящие плёнки золота без применения смачивающих подслоёв и без использования криогенного охлаждения подложки.

Для последующего детального анализа свойств полученных плёнок была выбрана плёнка золота толщиной 5 нм, поскольку такая толщина широко представлена в литературе и обеспечивает компромисс между высокой оптической прозрачностью и достаточной электрической проводимостью. На рисунке 4.2 представлено сравнение спектров пропускания сверхтонких плёнок золота толщиной 5 нм, полученных различными методами осаждения. В ультрафиолетовой области спектра (длина волны менее 300 нм) оптические свойства золота определяются преимущественно откликом связанных электронов и, как следствие, слабо зависят от морфологических характеристик плёнки, определяясь главным образом её массовой толщиной [101]. В связи с этим для всех представленных спектров в данной спектральной области наблюдается сходный профиль зависимости коэффициента пропускания от длины волны. Различия между спектрами становятся заметными в видимой области спектра, где ослабление излучения определяется откликом электронов проводимости. Так, сверхтонкие плёнки золота, полученные методом термовакuumного напыления без использования смачивающих подслоёв, демонстрируют выраженный провал пропускания в красной области видимого диапазона. Данный эффект обусловлен плазмонным резонансным поглощением в прерывистых (островковых) плёнках, формирующихся при осаждении золота на стеклянные и ряд других типов подложек [201]. В отличие от этого, сверхтонкие плёнки золота, осаждённые методом наносекундного лазерного осаждения, аналогично плёнкам, полученным с использованием смачивающих подслоёв или при криогенном охлаждении подложки, демонстрируют отсутствие характерного провала пропускания, что указывает на подавление островкового роста и формирование квазинепрерывного металлического слоя [122].

Наблюдаемое постепенное снижение пропускающей способности в красной области видимого диапазона для плёнок, полученных методом наносекундного лазерного осаждения, а также для плёнок, сформированных с использованием смачивающих подслоёв или при криогенных температурах, может быть связано с совокупностью факторов, включая шероховатость поверхности плёнки [202], вклад отражения на границе раздела [12], а также наличие войдов и локальных разрывов в покрытии [122].

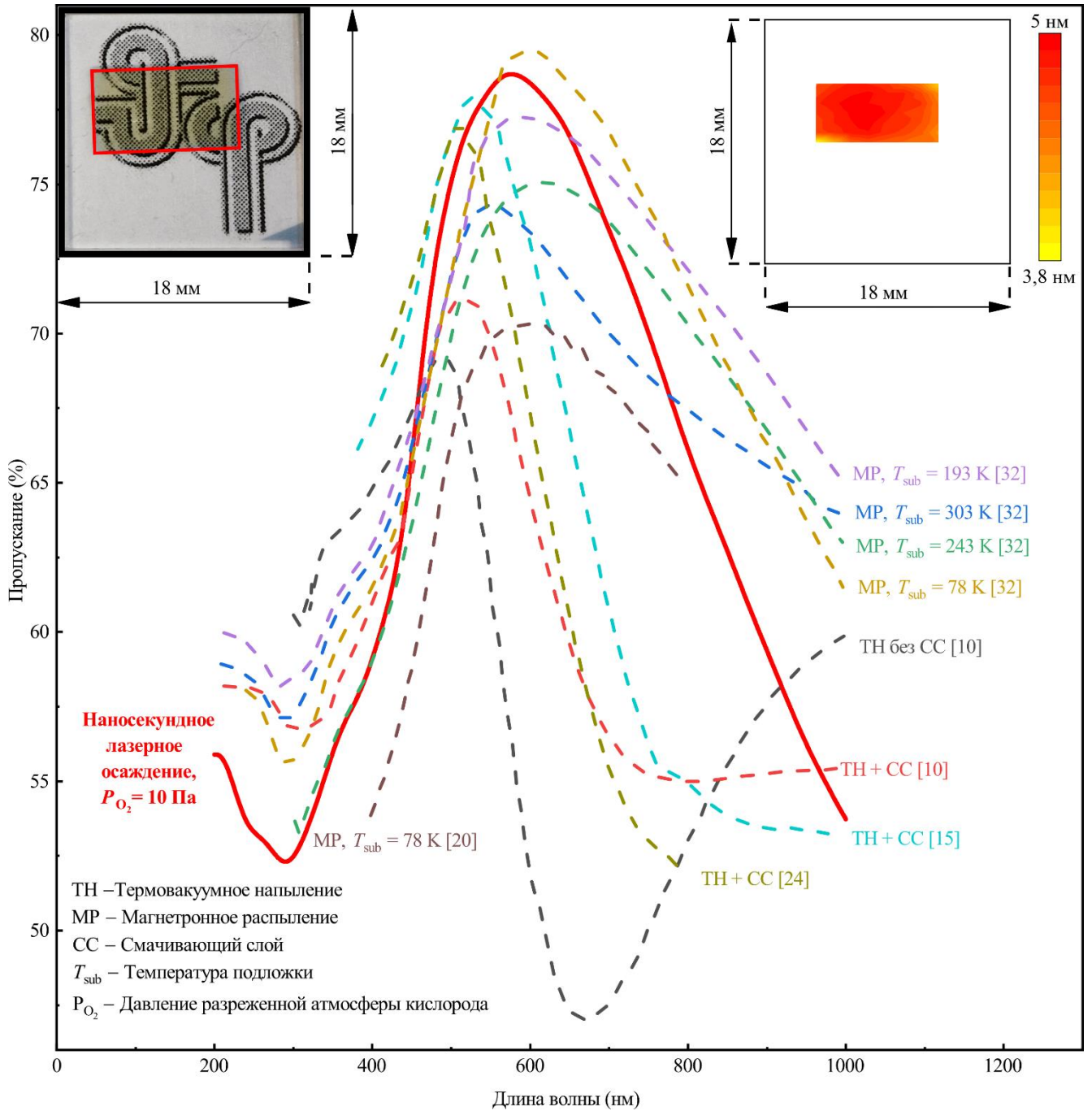


Рисунок 4.2. Сравнение спектров пропускания сверхтонких плёнок золота толщиной 5 нм, полученных различными методами осаждения. На вставке слева сверху представлена фотография сверхтонкой плёнки золота, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фоновго кислорода, на фоне логотипа ИТ СО РАН. На вставке справа сверху приведена карта распределения толщины сверхтонкой плёнки золота.

Наличие трещин и пустот в сверхтонких плёнках золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фоновго кислорода, подтверждается результатами СЭМ и АСМ измерений, представленными на рисунке 4.3а и 4.3б, соответственно. На СЭМ изображении наблюдаются вытянутые отверстия и локальные разрывы

покрытия, аналогичные тем, которые характерны для сверхтонких плёнок золота, полученных другими методами осаждения. Степень покрытия поверхности плёнкой при этом составляет порядка 90 %.

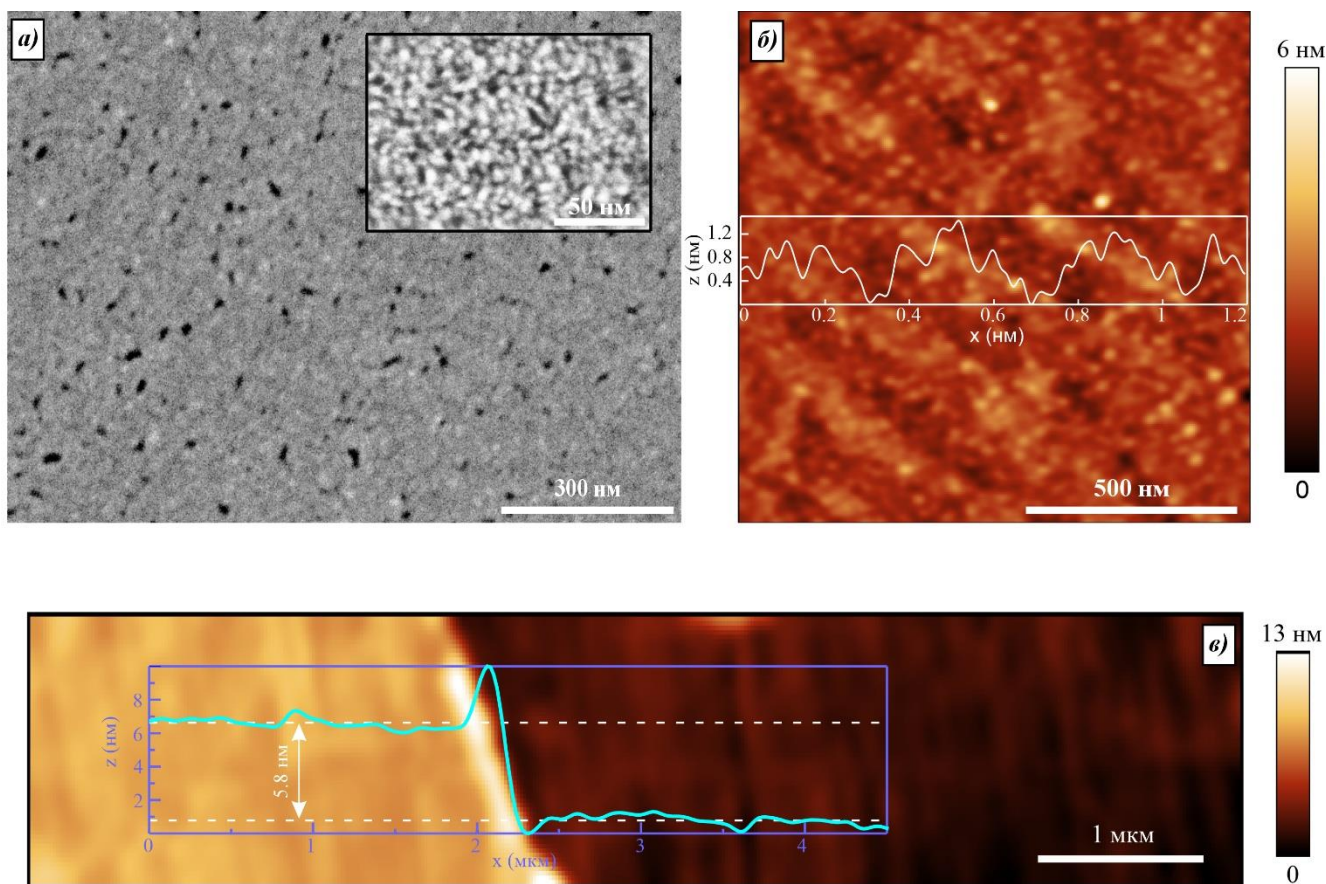


Рисунок 4.3. Морфология сверхтонких плёнок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фоновго кислорода. (а) СЭМ-изображение поверхности плёнки размером $1.8 \times 1.35 \text{ мкм}^2$ на кварцевой подложке. На вставке показано СЭМ-изображение участка плёнки размером $156 \times 108 \text{ нм}^2$. (б) АСМ-изображение морфологии поверхности плёнки размером $1.2 \times 1.2 \text{ мкм}^2$ и соответствующий профиль высоты. (в) АСМ-изображение области размером $7.4 \times 1.1 \text{ мкм}^2$ и профиль высоты на границе между поверхностью подложки и областью, очищенной от плёнки золота.

Значения средней и среднеквадратичной шероховатости сверхтонких плёнок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фоновго кислорода, составили 0,34 и 0,44 нм, соответственно. Полученные значения несколько превышают значения, приведённые в работах [12,80,149], однако остаются ниже значений, приведённых в работах [184,191], в которых для формирования сверхтонких плёнок золота использовались смачивающие слои или криогенное охлаждение подложки. В то же время шероховатость полученных плёнок оказывается ниже, чем у сверхтонких плёнок золота, сформированных методами электронно-лучевого осаждения и магнетронного напыления при

комнатной температуре без применения смачивающих слоёв [12,80]. Наблюдаемые различия в значениях шероховатости могут быть обусловлены как исходной морфологией подложки, так и особенностями конкретных методов осаждения плёнок. В частности, средняя арифметическая и среднеквадратичная шероховатости кварцевых подложек, использованных в данной работе, составляли 0,68 нм и 0,95 нм, соответственно, что также оказывает влияние на морфологию формирующейся металлической плёнки.

На рисунке 4.3в представлен профиль высоты сверхтонкой плёнки золота, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фонового кислорода, измеренный методом АСМ. Геометрическая толщина плёнки составила 5,8 нм, тогда как массовая толщина равнялась 5 нм и была определена из спектра пропускания, представленного на рисунке 4.2, по методике, описанной в работе [101]. Поскольку в сверхтонких плёнках золота присутствуют пустоты и локальные разрывы покрытия, уменьшение массовой толщины по сравнению с геометрической является ожидаемым. При этом полученные сверхтонкие плёнки золота характеризуются достаточно высокой однородностью толщины по площади подложки, что подтверждается картой распределения толщины, приведённой на вставке к рисунку 4.2. Следует отметить, что достижение высокой однородности толщины осаждаемых плёнок является одной из ключевых технологических задач и известных ограничений метода импульсного лазерного осаждения [203]. В этом контексте полученные в данной работе результаты свидетельствуют о высокой эффективности выбранных режимов осаждения и представляют практический интерес для использования метода импульсного лазерного осаждения в технологиях микро- и нанoeлектроники.

На рисунке 4.4а представлено сравнение поверхностного сопротивления сверхтонкой плёнки золота, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фонового кислорода, с литературными данными. Видно, что сверхтонкие плёнки золота толщиной 5 нм могут быть получены при комнатной температуре методом магнетронного распыления без использования смачивающих слоёв. Однако поверхностное сопротивление таких плёнок оказывается в 2,3 раза выше по сравнению со сверхтонкой плёнкой золота, сформированной методом наносекундного лазерного осаждения. Дополнительно, как показано на рисунке 4.2, пропускание плёнок золота толщиной 5 нм, полученных методом магнетронного распыления без смачивающих слоёв, в видимой области спектра существенно ниже, чем у сверхтонкой плёнки золота, осаждённой методом наносекундного лазерного осаждения в

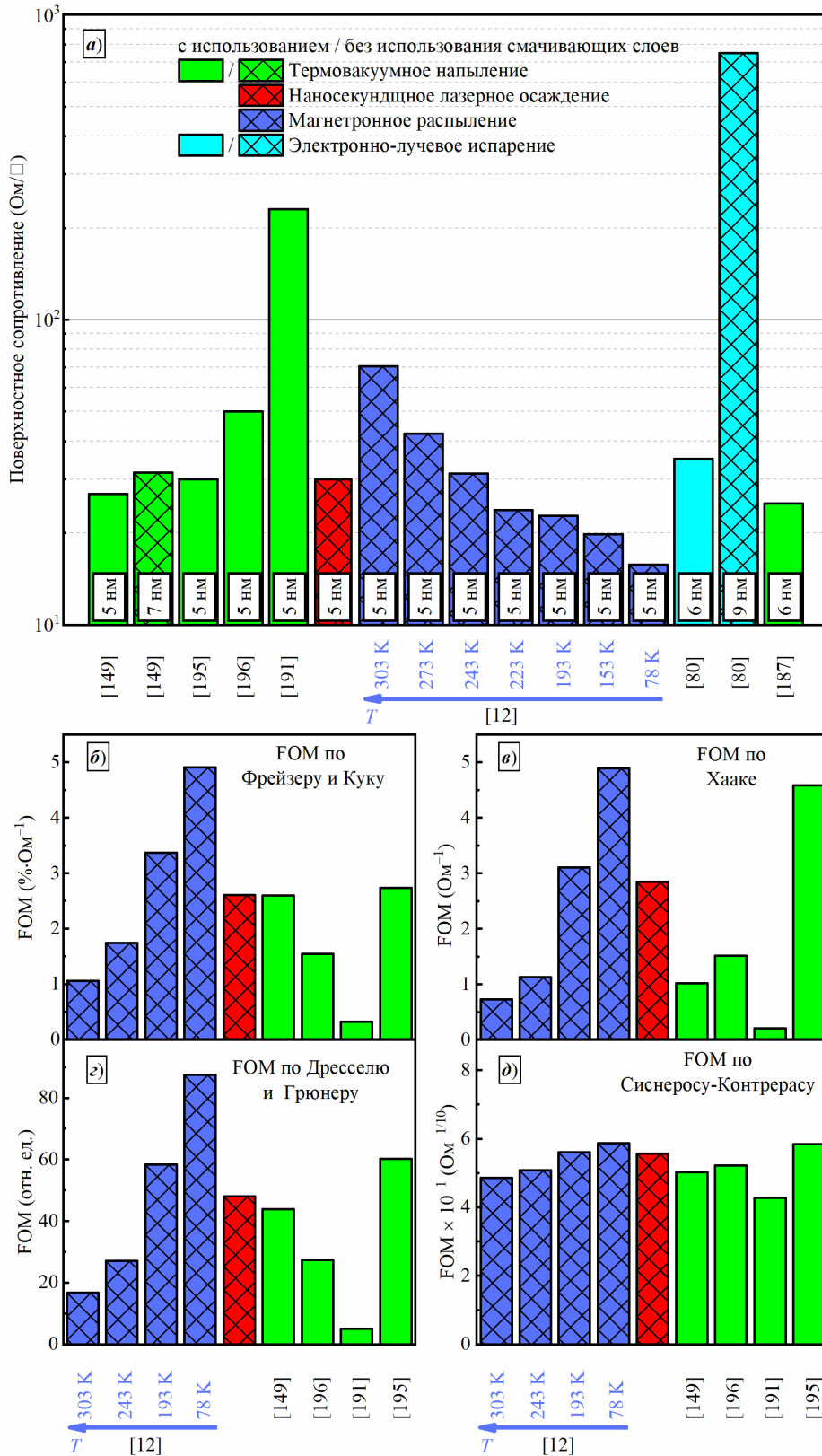


Рисунок 4.4. Сравнение электрических и электрооптических параметров сверхтонких плёнок золота с литературными данными. (а) Поверхностное сопротивление. (б–д) FOM рассчитанные в соответствии с определениями по Фрейзеру и Куку [102], Хааке [103], Дресселю и Грюнеру [104,105], а также Сиснеросу-Контрерасу [107].

разреженной атмосфере фонового кислорода. Сверхтонкие плёнки золота толщиной 7 и 9 нм также были получены без применения адгезионных слоёв при комнатной температуре методами термического вакуумного осаждения и электронно-лучевого осаждения, соответственно. При этом поверхностное сопротивление таких плёнок превышает сопротивление слоя сверхтонкой плёнки золота, полученной методом наносекундного лазерного осаждения, примерно на 3 % и 2400 %, соответственно.

Сравнение поверхностного сопротивления сверхтонких плёнок золота, полученных методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фонового кислорода, с плёнками, сформированными с использованием смачивающих слоёв или при криогенном охлаждении подложки, показывает сопоставимые значения сопротивления слоя. Их спектры пропускания, представленные на рисунке 4.2, также демонстрируют близкое совпадение. Незначительные различия в значениях поверхностного сопротивления и спектрах пропускания, по-видимому, обусловлены различиями в условиях роста плёнок, определяемых конкретными методами осаждения.

Низкое поверхностное сопротивление и высокое оптическое пропускание в видимом диапазоне сверхтонкой плёнки золота, полученной методом наносекундного лазерного осаждения, указывают на её потенциальную пригодность для применения в качестве прозрачного проводящего электрода. Прозрачные проводящие электроды должны одновременно обладать высокой оптической прозрачностью и высокой электропроводностью, находящимися в оптимальном компромиссе.

В связи с этим было проведено сравнение электрооптических критериев качества (Figure of Merit, FoM) полученных плёнок с литературными данными. Поскольку целью данной работы являлось корректное сопоставление характеристик сверхтонких плёнок золота, были использованы четыре различных FOM, определённые по Фрейзеру и Куку [102], Хааке [103], Дресселю и Грюнеру [104,106], а также Сиснеросу-Контрерасу [107]. На рисунках 4.4б–4.4д представлено сравнение FOM. Проведённый анализ показывает, что значения FOM для плёнки, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фонового кислорода, в целом сопоставимы, а в ряде случаев превосходят соответствующие значения, приведённые в литературе. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности метода импульсного лазерного осаждения для формирования сверхтонких плёнок золота, предназначенных для применения в составе многослойных оптоэлектронных систем и гетероструктур.

Для дополнительного подтверждения проводящих свойств был реализован макет прозрачного нагревательного элемента на основе сверхтонкой плёнки золота толщиной 5 нм. На рисунке 4.5

представлена вольт-амперная характеристика макета прозрачного нагревательного элемента. Каждое измерение, обозначенное чёрными квадратами, проводилось в течение 30 мин. При приложении напряжения до 4 В сопротивление плёнки колебалось в диапазоне от 70 до 50 Ом, что может быть обусловлено погрешностями измерений. При дальнейшем увеличении напряжения до 10,2 В сопротивление макета оставалось постоянным и составляло 50 ± 2 Ом.

В ходе измерений вольт-амперной характеристики также была исследована термическая стабильность сверхтонкой пленки золота; соответствующие данные измерения температуры представлены на рисунке 4.5. Ранее было показано, что стабильные плёнки не изменяют своих свойств при отжиге при температурах до 423 К [12,204]. Как видно из рисунка 4.5, сопротивление сверхтонкой плёнки золота оставалось неизменным даже при нагреве до температуры 451 К, что подтверждает её высокую термическую стабильность.

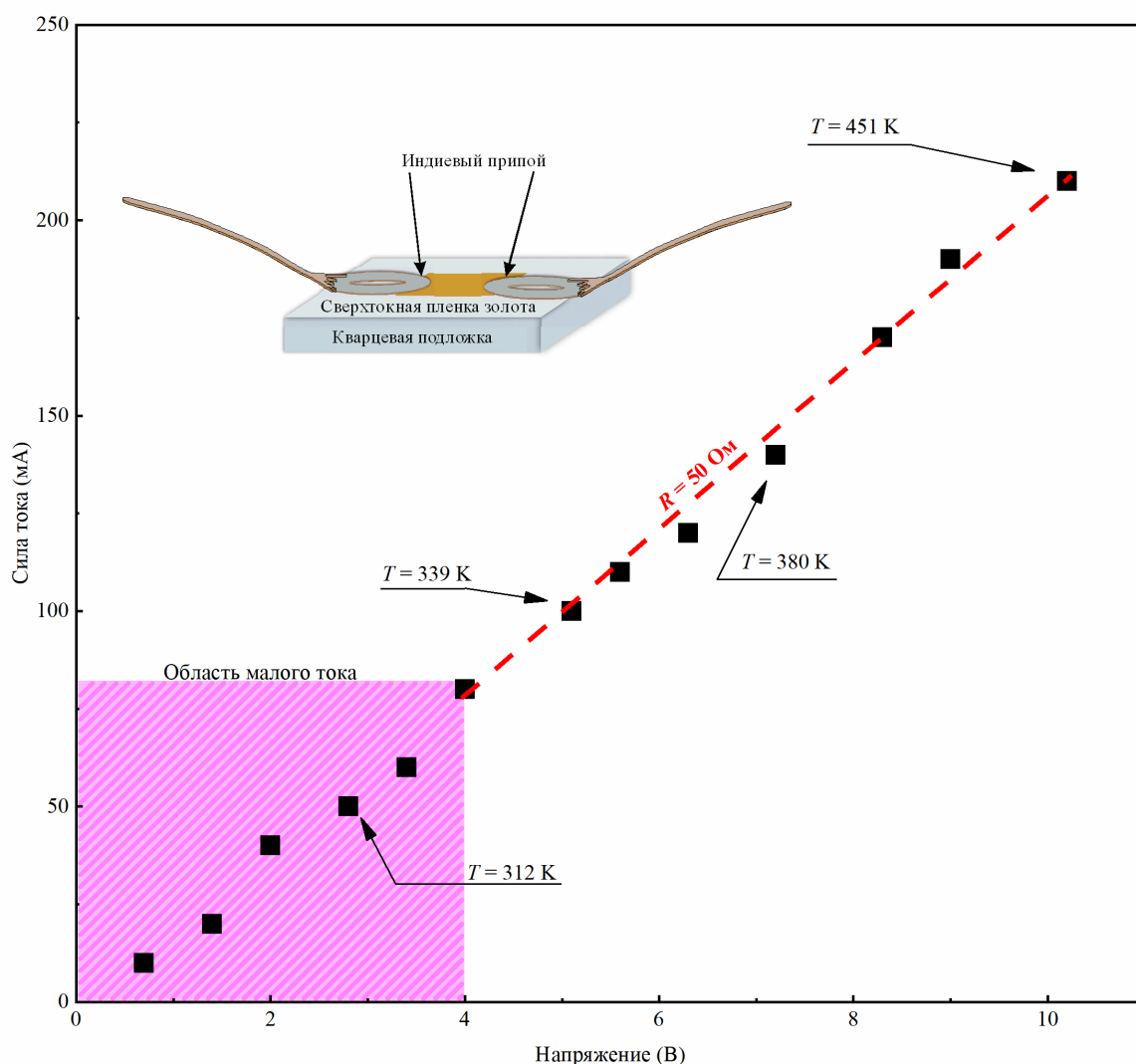


Рисунок 4.5. Вольт-амперная характеристика макета прозрачного нагревательного элемента на основе сверхтонкой пленки золота толщиной 5 нм. На вставке изображено схематическое изображение макета прозрачного нагревательного элемента.

Таким образом, использование разреженной атмосферы фонового кислорода при наносекундном лазерном осаждении позволяет формировать проводящие сверхтонкие плёнки золота толщиной вплоть до 3–5 нм без применения смачивающих слоев и криогенного охлаждения. Полученные плёнки характеризуются высокой оптической прозрачностью, низким поверхностным сопротивлением и хорошей морфологической однородностью.

4.2. Функционализация поверхности YBCO золотом и реализация макета датчика теплового потока

На основе наносекундного лазерного осаждения плёнок золота в разреженной атмосфере фонового кислорода в настоящей работе был реализован макет датчика теплового потока с активной областью на основе тонкой плёнки YBCO. Датчик теплового потока (ДТП) — это устройство, предназначенное для измерения плотности теплового потока, проходящего через его чувствительный элемент, и основанное на преобразовании теплового воздействия в электрический сигнал. ДТП находят применение в задачах, связанных с измерением интенсивного теплового воздействия, включая оценку повреждений от взрывов [205], пожаротушение [206] и аэрокосмическую промышленность [207]. В таких условиях к датчикам предъявляются повышенные требования по скорости отклика, динамическому диапазону и воспроизводимости характеристик, что стимулирует разработку тонкоплёночных сенсоров на основе материалов с выраженными анизотропными термоэлектрическими свойствами.

В настоящей работе интерес к датчикам теплового потока обусловлен не столько их прикладными характеристиками, сколько технологическими и материаловедческими аспектами их реализации. На сегодняшний день основные исследования в области тонкоплёночных ДТП сосредоточены на использовании высокотемпературного сверхпроводника YBCO [208–213]. Такие датчики демонстрируют пикосекундную термоэлектрическую реакцию [214], полосу пропускания выше 1 МГц [208] и чувствительность до $220,9 \text{ мкВ} \cdot \text{см}^2/\text{Вт}$, превышающую показатели эталонных водоохлаждаемых датчиков [210].

Вместе с тем формирование надёжных электрических контактов к поверхности плёнки YBCO представляет собой существенную технологическую проблему, поскольку пайка типичными припоями не обеспечивает смачивания поверхности сверхпроводника. На рисунке 4.6 приведена типичная фотография припоя на поверхности плёнки YBCO. Использование импульсного лазерного осаждения плёнок золота в разреженной атмосфере кислорода позволяет эффективно решить задачу функционализации поверхности высокотемпературного

сверхпроводника YBCO и обеспечить возможность формирования стабильных паяных контактных соединений.

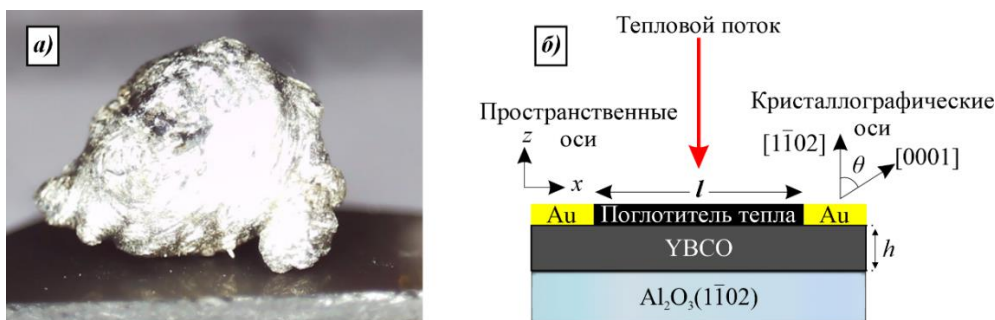


Рисунок 4.6. (а) Типичная фотография припоя на поверхности пленки YBCO. (б) Схематическое изображение макета датчика теплового потока.

Для реализации датчика теплового потока была выбрана следующая конструкция. На монокристаллическую сапфировую подложку $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ методом наносекундного лазерного осаждения напылялась пленка YBCO размером $18 \times 4 \text{ мм}^2$. Электроды из золота толщиной 200 нм и размером $4 \times 4 \text{ мм}^2$ напылялись методом наносекундного лазерного осаждения при комнатной температуре в разреженной атмосфере фоновго кислорода при давлении 10 Па. На поверхность чувствительной области датчика размером $10 \times 4 \text{ мм}^2$ наносился тонкий поглощающий слой Black Pyromark 2500 толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$ со степенью поглощения порядка 94 % [108] в ближнем инфракрасном диапазоне. Схематическое изображение ДТП представлено на рисунке 4.6б.

Выбор данной конструктивной схемы обусловлен стремлением одновременно упростить технологическую реализацию датчика и обеспечить высокий уровень выходного сигнала. В отличие от ранее предложенных решений, в которых для формирования поперечного термоэлектрического эффекта использовались специальные подложки с заданным углом разориентации поверхности (miscut) (LaAlO_3 с углом наклона 12° относительно оси [0001] [208] или SrTiO_3 с углом 15° [210]), в настоящей работе применена монокристаллическая сапфировая подложка $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$, геометрия которой изначально задаёт наклон кристаллографической оси c плёнки YBCO относительно направления теплового потока. Такой подход позволяет реализовать поперечный термоэлектрический эффект без использования технологически сложных и дорогостоящих miscut-подложек, что снижает стоимость изготовления датчиков. Кроме того, ориентация R -грани сапфира обеспечивает относительно большой угол θ между плоскостями (0001) плёнки YBCO и направлением теплового потока (рисунок 4.6б).

На рисунке 4.7 представлены СЭМ-изображения и результаты ЭДС-анализа химического состава плёнок YBCO, осаждённых при различных температурах. СЭМ-изображения получены

в режиме вторичных электронов, что позволило визуализировать морфологию поверхности. На всех образцах наблюдается значительное количество поверхностных включений с латеральным размером в несколько микрометров. Степень покрытия поверхности этими включениями составляет 28%, 18% и 34% для плёнок, осаждённых при 650°C, 700°C и 800°C соответственно. Толщина поверхностных включений превышает 1 мкм, что подтверждается отсутствием сигнала характеристического излучения Al в соответствующих областях на ЭДС-картах. Поскольку подложка представляет собой Al₂O₃, наличие сигнала Al вне включений и его отсутствие под включениями указывает на то, что электронный пучок (глубина возбуждения ~ 1 мкм) не достигает подложки в этих участках. Это свидетельствует о толщине включений, превышающей глубину проникновения электронов в режиме ЭДС-анализа. В областях поверхностных включений наблюдается избыточное содержание Y, Ba и Cu по сравнению с матрицей плёнки и практически отсутствует O, что может указывать на формирование металлических микрокапель — явление, часто отмечаемое при ИЛО плёнок YBCO [215].

На рисунке 4.8а показано типичное СЭМ-изображение плёнки YBCO, снятое под углом 45°, на котором видно, что большая часть поверхностных включений имеет форму полусфер с радиусом порядка 1 мкм. Изображения кельвин-зондовой микроскопии, приведённые на рисунках 4.8б и 4.8в, также подтверждают форму и размеры включений. Карты потенциала демонстрируют выраженную неоднородность распределения поверхностного потенциала: тёмные области соответствуют каплям, обогащённым Y, Ba и Cu согласно данным ЭДС (рисунок 4.7). На рисунках 4.8г и 4.8д представлены спектры РФЭС, подтверждающие формирование металлических фаз Cu и Y. На РФЭС-спектрах наблюдается пик при ~933 эВ, характерный для линии Cu 2p_{3/2}, а также пики в области ~156 и ~158 эВ, соответствующие компонентам Y 3d_{5/2} и Y 3d_{3/2}. Таким образом, совокупность данных химического анализа, карт распределения потенциала и РФЭС указывает на наличие металлической фазы в поверхностных микровключениях.

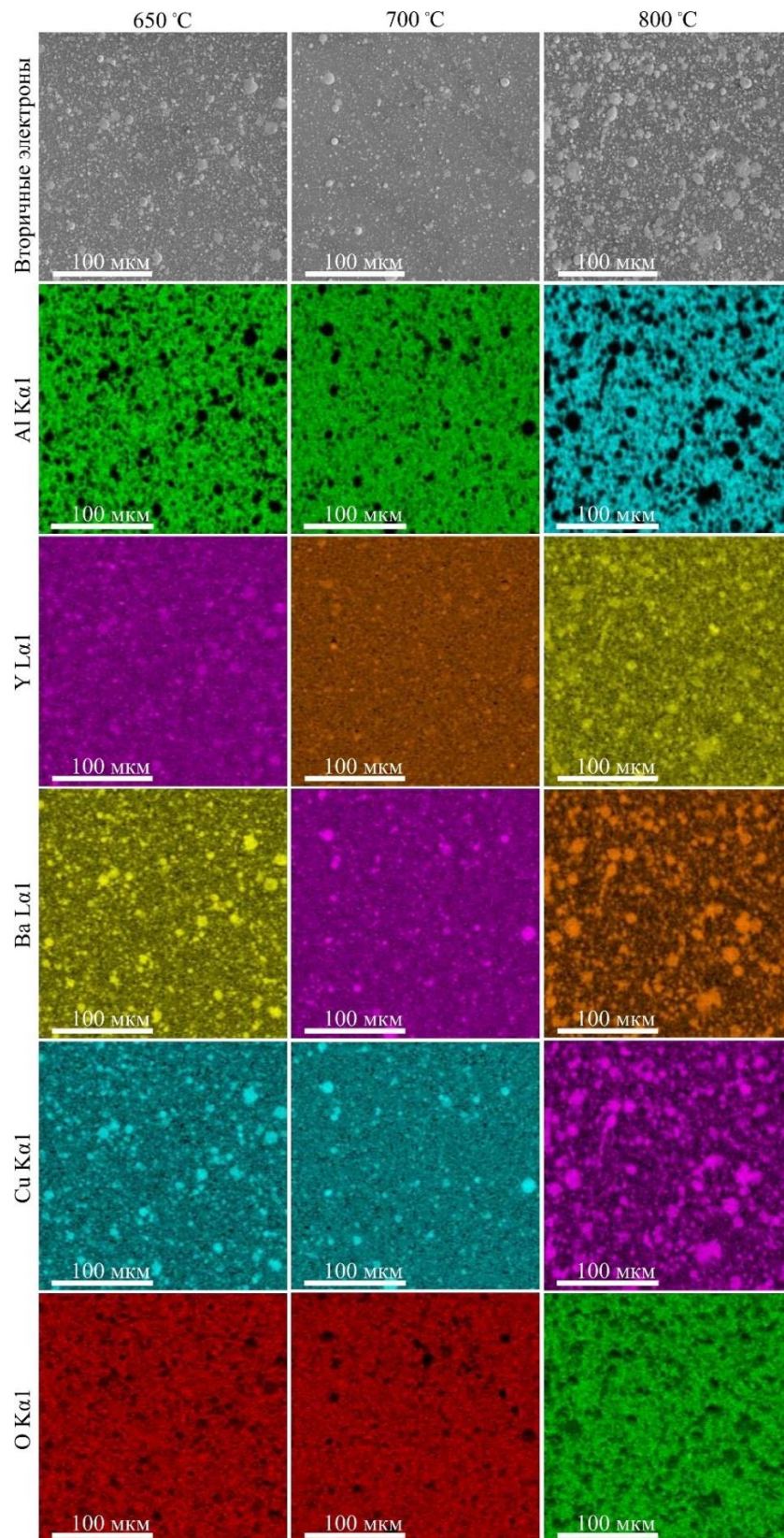


Рисунок 4.7. СЭМ-изображения и ЭДС-анализ химического состава плёнок YBCO, осаждённых при различных температурах.

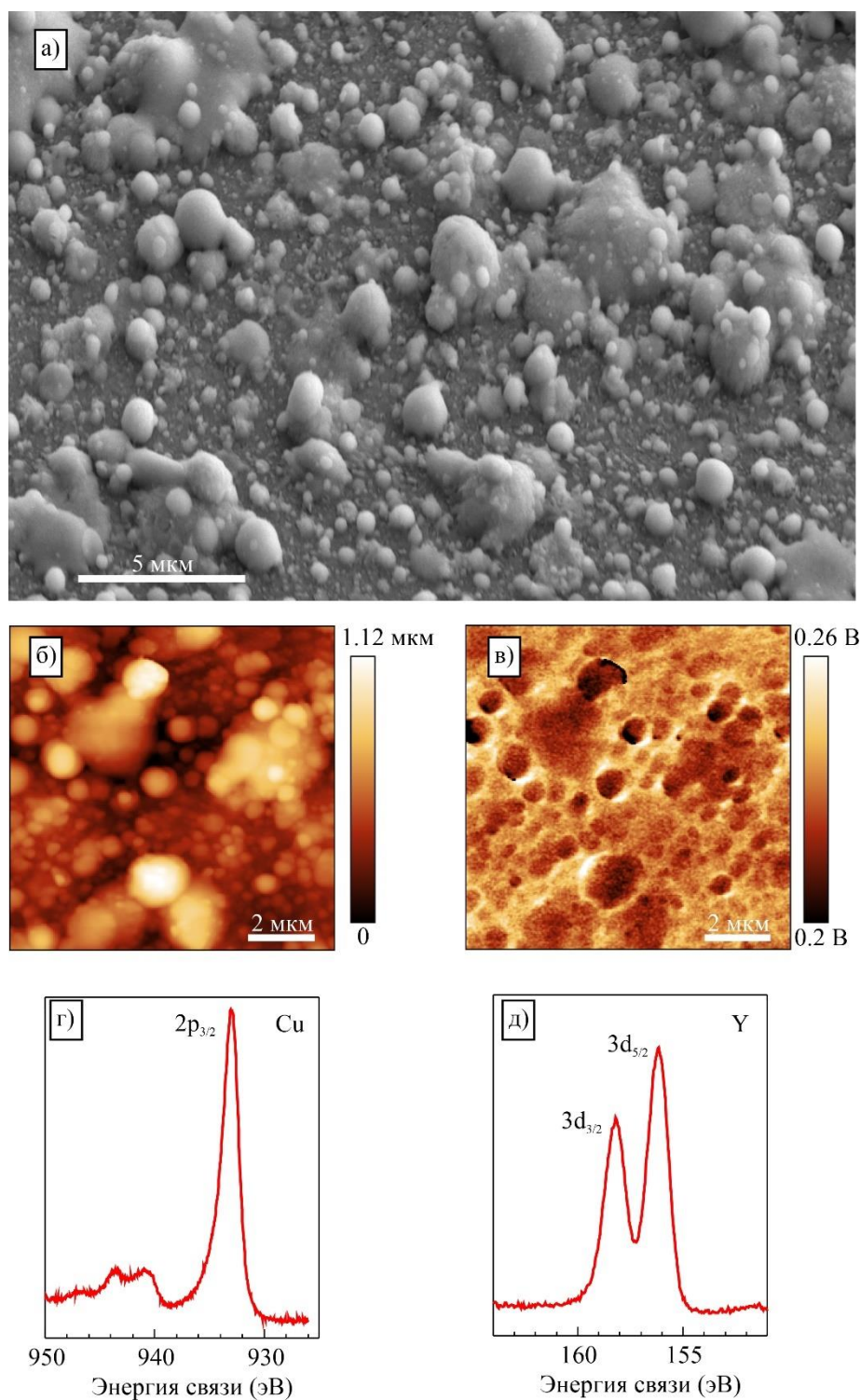


Рисунок 4.8. (а) Типичное СЭМ-изображение поверхности пленки YBCO снятое, снятое под углом 45° . (б) и (в) Типичные изображения кельвин-зондовой микроскопии морфологии и электронного потенциала поверхности пленки YBCO. (г) и (д) РФЭС спектры металлических состояний Cu и Y в пленке YBCO.

График зависимости выходного напряжения макета ДТП на основе плёнки YBCO, осаждённой при 700°C , от теплового потока приведён на рисунке 4.9. Чувствительность (определяемая как отношение выходного напряжения ДТП к подаваемому тепловому потоку) оценивалась по наклону линейной аппроксимации экспериментальных данных [210]. Для плёнки

YBCO, осаждённой при 700 °С, получена чувствительность 177 мкВ·см²/Вт, что согласуется со значением 175,4 мкВ·см²/Вт, приведённым в работе [208], и ниже максимальных значений 220,9 мкВ·см²/Вт, полученных в работе [210]. Стоит отметить, что чувствительность макета ДТП, полученного при температуре роста 700 °С, сопоставима с чувствительностью водоохлаждаемого датчика Гардона (180,3 мкВ·см²/Вт) [210]. При отклонении температуры осаждения от 700°С чувствительность падает: до 60 мкВ·см²/Вт при 800°С и до ~22 мкВ·см²/Вт при 650°С. Линейность характеристик оценивали по коэффициенту детерминации (R^2): 0,9958; 0,9842; 0,9782 для плёнок, осаждённых при 800 °С, 700 °С и 650 °С соответственно. Эти значения близки к 1 для датчика Гардона с водяным охлаждением [210].

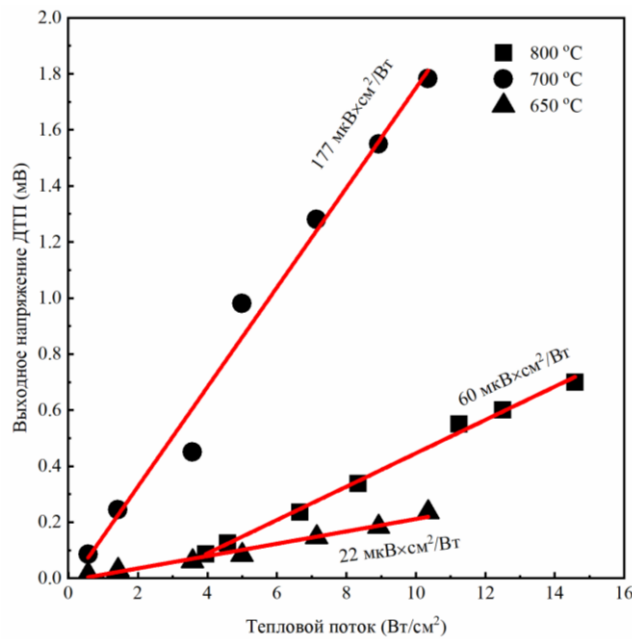


Рисунок 4.9. Влияние температуры осаждения пленки YBCO на чувствительность ДТП.

Существенная зависимость чувствительности макетов ДТП от температуры осаждения может быть обусловлена несколькими факторами. Выходное напряжение ДТП (U_x) описывается выражением

$$U_x = \frac{l}{2h} \sin(2\theta) |S_{ab} - S_c| \Delta T_z, \quad (4.1)$$

где l — длина области, облучаемой тепловым потоком; h — толщина плёнки; θ — угол наклона между плоскостями (0001) и (1 $\bar{1}$ 02); S_{ab} и S_c — компоненты коэффициента Зеебека в направлении, перпендикулярном и параллельном оси [1 $\bar{1}$ 02]; ΔT_z — температурная разность через толщину плёнки. Таким образом, изменение температуры роста YBCO может влиять на чувствительность через эффективную длину облучаемой области (в том числе за счёт экранирования микрокаплями) и/или анизотропию коэффициента Зеебека $|S_{ab} - S_c|$, тогда как остальные параметры в условиях эксперимента считаются фиксированными.

Температура осаждения существенно влияет на формирование микрокапель на поверхности плёнки: их наличие уменьшает эффективную открытую (неэкранированную) область облучения, что снижает выходной сигнал. Однако для образцов, осаждённых при 650 °С, площадь прямого облучения больше, чем при 800 °С, тогда как измеренное выходное напряжение ниже. Следовательно, вклад микрокапель в снижение чувствительности важен, но не определяющий. Ранее влияние микрокапель на свойства плёнок YBCO отмечалось в литературе [215].

Рост плёнок YBCO на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ протекает по механизму Странского—Крастанова вследствие значительного решёточного рассогласования между плёнкой и подложкой (~12%), что приводит к островковой морфологии и/или высокой плотности дефектов [76]. Такие дефекты служат центрами рассеяния электронов и ухудшают транспортные характеристики плёнки, что, в свою очередь, может приводить к снижению анизотропии коэффициентов Зеебека $|S_{ab} - S_c|$ за счёт локального нарушения кристаллической ориентации и симметрии проводимости. С другой стороны, использование подложки $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ положительно влияет на величину выходного напряжения. Согласно выражению (4.1), увеличение угла θ приводит к росту $\sin(2\theta)$, тем самым усиливая поперечный термоэлектрический отклик. В отличие от ранее описанных решений, использующих подложки LaAlO_3 с углом наклона 12° [208] или SrTiO_3 с углом 15° [210], *R*-грань сапфира обеспечивает более выгодную геометрию для формирования высокой чувствительности, поскольку соответствующее значение $\sin(2\theta)$ в данном случае оказывается выше. Это частично компенсирует меньшую анизотропию коэффициентов Зеебека в плёнках, осаждённых на $\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$, и способствует достижению сопоставимого уровня выходного сигнала.

При этом особую роль играет температура осаждения, определяющая морфологию, фазовый состав и дефектную структуру плёнки. Вероятно, температура осаждения около 700 °С является оптимальной: при ней обеспечивается достаточная подвижность адатомов для формирования плёнки с пониженной дефектностью и близкой к стехиометрии структурой. При более низких температурах ограниченная поверхностная диффузия приводит к росту дефектности и нарушению состава. При более высоких температурах, напротив, усиливается вероятность сегрегации компонентов и развития спинодального распада [216], приводящего к формированию металлической фазы. При температуре осаждения 800 °С наблюдается значительное количество микрокапель с повышенным содержанием Y, Ba и Cu, отсутствием кислорода и присутствием металлических фаз Cu и Y, что может быть следствием температурно-индуцированного спинодального распада плёнки YBCO. Такие включения могут снижать

эффективную анизотропию термоэлектрических свойств, способствуя падению чувствительности ДТП.

4.3. О роли химических и газодинамических факторов в формировании сверхтонких золотых плёнок

Как отмечалось ранее в пункте 3.3.3 фоновый кислород может действовать как сурфактант, временно понижающий свободную энергию поверхности растущей пленки золота и тем самым ослабляющий термодинамический стимул к укрупнению и коалесценции трёхмерных островков. В рамках данной модели предполагается, что увеличение концентрации кислорода должно монотонно улучшать смачиваемость золота и способствовать формированию сплошных проводящих структур при меньшей номинальной толщине плёнки [179,198,199]. Однако результаты, полученные в настоящей работе, указывают на существенные ограничения указанного подхода и свидетельствуют о неполноте существующих представлений о механизмах формирования сверхтонких золотых плёнок в условиях импульсного лазерного осаждения.

Первым экспериментальным фактом, противоречащим описанной в литературе модели, является совпадение морфологии сверхтонких золотых плёнок, осаждённых на подложки различной химической природы — кварц и кремний. Сверхтонкая плёнка золота была напылена методом наносекундного лазерного осаждения на коммерческую подложку Si(001) (Siltronix), предварительно очищенную от поверхностных окислов, при тех же параметрах, что и плёнка на кварцевой подложке. Известно, что кремний обладает высокой химической активностью по отношению к кислороду [217,218]. В рамках химической модели следовало бы ожидать, что часть кислорода будет расходоваться на окисление поверхности кремния, уменьшая его доступность для взаимодействия с золотом. Это, в свою очередь, должно было бы приводить к ухудшению смачиваемости, увеличению порога перколяции и изменению морфологии плёнки по сравнению с кварцевой подложкой. Однако, плёнки одинаковой номинальной толщины (5 нм), осаждённые на кремнии (рисунок 4.10) и кварце (рисунок 4.3а), обладают схожей морфологией. Наблюдаемые незначительные различия на СЭМ-изображениях обусловлены различием масштабов съёмки и не отражают реальных структурных отличий. Таким образом, несмотря на принципиальные различия в химической активности кварца и кремния по отношению к кислороду, морфология сверхтонких золотых плёнок в обоих случаях остаётся одинаковой. Это означает, что взаимодействие кислорода и подложки не оказывает определяющего влияния на

механизм роста плёнки в рассматриваемых условиях осаждения, что противоречит предположениям химической модели.

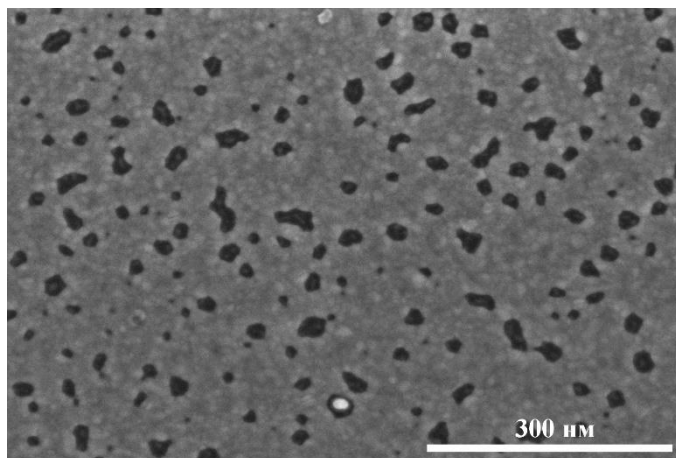


Рисунок 4.10. СЭМ-изображение участка поверхности сверхтонкой пленки золота размером $834 \times 556 \text{ нм}^2$, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в разреженной атмосфере фоновых кислорода, на подложке Si(001).

Вторым экспериментальным результатом, указывающим на ограниченность существующих представлений, является немонотонная зависимость морфологии и проводимости сверхтонких золотых плёнок от давления фоновых кислорода. При осаждении в вакууме формируется характерная островковая структура (рисунок 3.2в), сопровождающаяся высоким сопротивлением плёнки. При введении небольшого количества фоновых кислорода в камеру наблюдается формирование сплошной проводящей плёнки (рисунок 4.1 и вставка на рисунке 4.3а). Однако дальнейшее увеличение давления кислорода приводит к противоположному эффекту: плёнка вновь приобретает островковую морфологию (рисунок 4.11) и теряет проводимость. Таким образом, экспериментально выявлена немонотонная зависимость с узким оптимальным диапазоном давлений кислорода, обеспечивающим формирование сплошных структур. Данный результат принципиально противоречит литературным данным, согласно которым увеличение концентрации кислорода должно приводить к монотонному снижению поверхностной энергии золота и, соответственно, к устойчивому уменьшению порога перколяции сверхтонких плёнок.

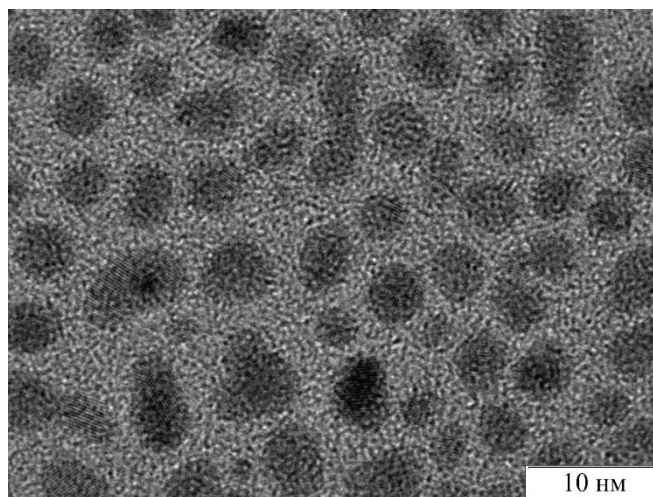


Рисунок 4.11. ПЭМ-изображение участка поверхности сверхтонкой плёнки золота, полученной методом наносекундного лазерного осаждения в атмосфере фонового кислорода при давлении 50 Па.

Третьим важным экспериментальным фактом стало получение проводящих сверхтонких плёнок золота в инертной газовой среде. На рисунке 4.12 показано, что плёнка золота толщиной 3,2 нм, осаждённая в атмосфере аргона при давлении 10 Па, обладает проводимостью: её сопротивление составляет 690 Ом, что на несколько порядков ниже сопротивления плёнки золота толщиной 5 нм, полученной в вакууме (~20 МОм, рисунок 3.16). При этом морфология плёнок, осаждённых в атмосфере кислорода и аргона при близких давлениях, оказывается идентичной, что подтверждается СЭМ-изображениями, приведёнными на вставках к рисунку 4.12. Различие в электрофизических свойствах данных плёнок будет подробно разбираться в пункте 5.1.2.

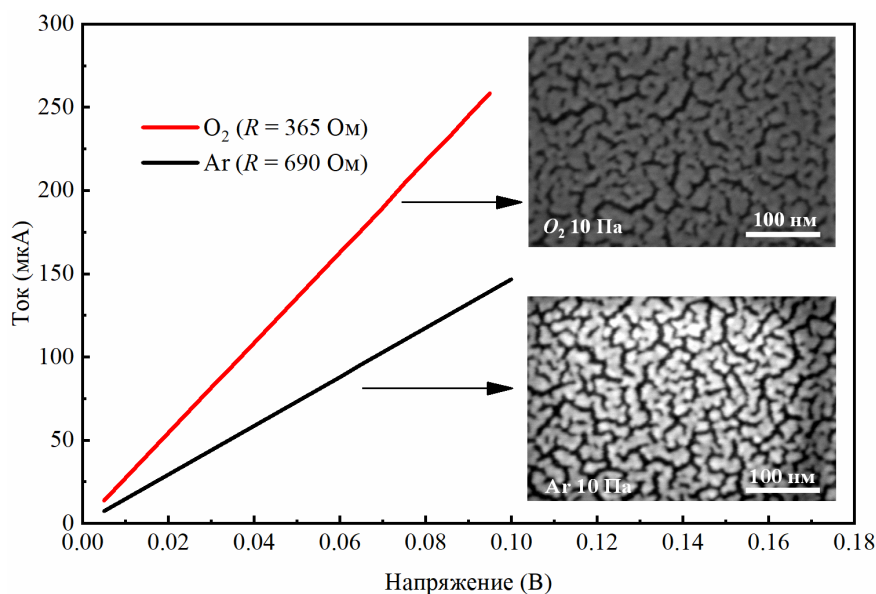


Рисунок 4.12. ВАХ сверхтонких золотых плёнок, осаждённых в атмосфере кислорода (10 Па, красная кривая) и аргона (10 Па, чёрная кривая). Толщина плёнок составила 3,5 нм (O₂) и 3,2 нм (Ar). На вставках приведены СЭМ-изображения морфологии поверхности, демонстрирующие идентичную сплошную структуру плёнок.

Факт формирования сплошных проводящих сверхтонких плёнок золота в инертной газовой среде исключает возможность объяснения наблюдаемых эффектов исключительно химическим воздействием кислорода. Совокупность представленных экспериментальных данных указывает на то, что ключевым фактором, определяющим механизм формирования сверхтонких золотых плёнок при наносекундном лазерном осаждении, являются газодинамические условия переноса и осаждения частиц, а не химическая активность фонового газа. Это обстоятельство требует рассмотрения альтернативного механизма, учитывающего влияние газодинамики лазерного факела на кинетическую энергию, угловое распределение и временную структуру потока осаждаемых частиц.

4.4. Механизм формирования сверхтонкой пленки золота при наносекундном лазерном осаждении в разреженной атмосфере фонового газа.

Для интерпретации экспериментальных результатов, представленных в разделах 4.1 и 4.3, рассмотрим механизм формирования сверхтонкой золотой плёнки при наносекундном лазерном осаждении с учётом кинетики роста и газодинамических условий переноса частиц. Как отмечалось в пункте 3.3.1, из-за высокой поверхностной энергии золота по сравнению с поверхностной энергией кварца или кремния рост плёнки на начальных стадиях реализуется по механизму Вольмера–Вебера. В этом случае на поверхности подложки происходит образование кластеров и трёхмерных островков в результате столкновений мигрирующих адатомов золота (рисунок 4.13а). Дальнейшее осаждение материала может приводить либо к разрастанию уже существующих островков, либо к образованию новых зародышей. Разрастание происходит, если расстояние между островками не превышает длину диффузии адатомов. Поверхность заполняется растущими островками (рисунок 4.13б), которые начинают касаться друг друга.

Дальнейшая эволюция морфологии плёнки определяется конкуренцией двух процессов (вставка к рисунку 4.13): коалесценцией соприкасающихся островков [219–221] и разрастанием островков [59,219–221] за счёт продолжающегося поступления атомов на поверхность подложки. Соприкасающиеся островки стремятся слиться в один более крупный островок, что приводит к снижению свободной энергии системы [176]. Однако процесс коалесценции конкурирует с ростом соседних островков, которые могут вступить в контакт с системой двух сливающихся островков и тем самым прервать их слияние [59,219–221]. Кинетика указанных процессов определяется характерными временами коалесценции и разрастания островков. Время, необходимое для формирования одного крупного островка из двух меньших (время

коалесценции $\tau_{\text{коал}}$), зависит от характерного размера островка R и коэффициента поверхностной диффузии адатомов D_s и определяется соотношением $\tau_{\text{коал}} \sim R^4/D_s$ [219]. Время разрастания островка до момента столкновения с соседним островком (время разрастания $\tau_{\text{разр}}$) зависит от R и потока атомов, поступающих на поверхность подложки J как $\tau_{\text{разр}} \sim R/J$ [219].

Если $\tau_{\text{разр}} > \tau_{\text{коал}}$, коалесценция островков завершается до вмешательства соседних островков, что приводит к формированию изолированной островковой структуры и изолирующего характера плёнки (рисунок 4.13в₂ и 4.13г₂). В противоположном случае, при $\tau_{\text{коал}} > \tau_{\text{разр}}$, рост соседних островков прерывает процесс коалесценции, что приводит к формированию цепочечных структур [219] (рисунок 4.13в₁ и 4.13г₁) и возникновению проводимости [59]. Формирование такой сети цепочек островков обеспечивает появление электрической проводимости сверхтонкой плёнки золота и соответствует достижению порога перколяции. При дальнейшем увеличении количества осаждённого материала в обоих случаях происходит заполнение промежутков между цепочками или островками, и плёнка постепенно приобретает сплошной характер (рисунок 4.13д).

Переход от изолирующего к проводящему состоянию реализуется при выполнении условия $\tau_{\text{коал}} = \tau_{\text{разр}}$, которое определяет критический размер островков R_c , который определяет величину порога перколяции [59,219]. Из приведённых ранее соотношений следует, что критический размер островка зависит от коэффициента поверхностной диффузии и потока атомов как $R_c \sim (D_s / J)^{1/3}$. Таким образом, параметры, определяющие величины D_s и J , оказывают решающее влияние на морфологию сверхтонкой плёнки и её электрофизические свойства. В условиях наносекундного лазерного осаждения поток атомов J и коэффициент поверхностной диффузии D_s определяются не только температурой подложки, но и динамикой разлёта лазерного факела. Известно, что при наносекундном лазерном осаждении скорость поверхностной диффузии в несколько раз выше, чем в классических методах осаждения, что компенсируется большим мгновенным потоком осаждаемых атомов [86]. Высокая кинетическая энергия осаждаемых атомов увеличивает их поверхностную подвижность без внесения структурных дефектов [86–89], что приводит к увеличению D_s . Поскольку в условиях наносекундного

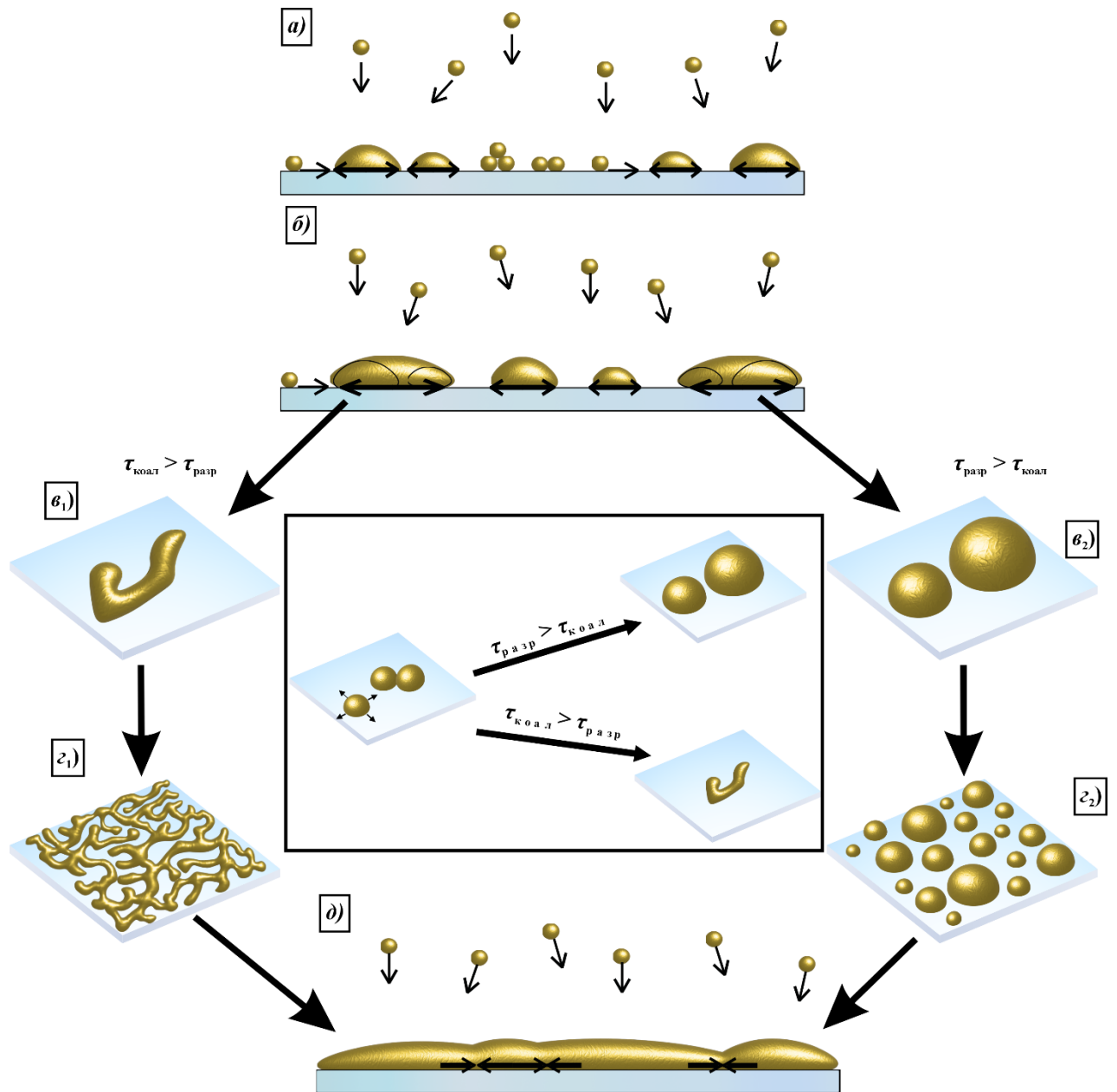


Рисунок 4.13. Схематическое изображение механизма роста сверхтонкой плёнки золота при наносекундном лазерном осаждении. (а) Начальная стадия роста: образование кластеров и трёхмерных островков в результате агрегации мигрирующих адатомов золота. (б) Стадия разрастания островков до момента их взаимного касания. (в₁) Формирование вытянутых цепочечных структур при прерывании коалесценции островков вследствие роста соседних островков ($\tau_{\text{коал}} > \tau_{\text{разр}}$). (в₂) Формирование укрупнённых изолированных островков при завершении процесса коалесценции ($\tau_{\text{разр}} > \tau_{\text{коал}}$). (Г₁) Формирование разветвлённой сети цепочек частично слившихся островков, обеспечивающей появление электрической проводимости при достижении порога перколяции ($\tau_{\text{коал}} > \tau_{\text{разр}}$). (Г₂) Формирование плёнки, состоящей из изолированных островков, соответствующей изолирующему состоянию ($\tau_{\text{разр}} > \tau_{\text{коал}}$). (д) Стадия формирования сплошной плёнки при дальнейшем увеличении количества осаждённого материала. В центральной вставке схематично показана конкуренция процессов коалесценции и разрастания островков.

лазерного осаждения коэффициент поверхностной диффузии D_s определяется в значительной степени кинетической энергией осаждаемых атомов, для оценки критического размера островков R_c коэффициент поверхностной диффузии D_s может быть представлен как функция средней кинетической энергии атомов золота E_k , достигающих поверхности подложки. В этом приближении критический размер островков может быть записан в виде

$$R_c \sim (E_k/J)^{1/3} \quad (4.2)$$

Таким образом, порог перколяции сверхтонких плёнок золота при наносекундном лазерном осаждении в разреженной атмосфере фонового газа определяется не химическим воздействием фонового газа на поверхность подложки, а газодинамикой разлёта лазерного факела, которая контролирует кинетическую энергию и поток осаждаемых атомов. Следовательно, именно газодинамические условия осаждения являются определяющим фактором, формирующим морфологию и электрофизические свойства сверхтонких золотых плёнок.

4.5. Заключение к Главе 4

1. Показано, что метод наносекундного лазерного осаждения в фоновом кислороде при давлении 10 Па позволяет формировать проводящие сверхтонкие плёнки золота при комнатной температуре без применения смачивающих слоев и криогенного охлаждения подложки. Установлено, что плёнки толщиной от ~ 3 нм обладают электрической проводимостью, а для толщин ≥ 4 нм в спектрах пропускания отсутствуют минимумы, характерные для локализованных плазмонных резонансов, что указывает на формирование квазинепрерывного металлического слоя.

2. Проведено комплексное сравнение оптических и электрических характеристик сверхтонких плёнок золота с литературными данными для различных методов осаждения. Показано, что поверхностное сопротивление, оптическое пропускание и электрооптические критерии качества (FOM), рассчитанные по нескольким определениям, не уступают, а в ряде случаев превосходят характеристики сверхтонких плёнок золота, полученных методами термовакuumного, электронно-лучевого и магнетронного осаждения с использованием смачивающих слоев или при криогенном охлаждении.

3. Продемонстрирована функциональная применимость полученных сверхтонких плёнок золота. Реализован макет прозрачного нагревательного элемента на основе сверхтонкой плёнки золота толщиной 5 нм, показана линейность вольт-амперных характеристик и высокая

термическая стабильность вплоть до 451 К. Кроме того, показана возможность эффективной функционализации поверхности тонких плёнок YBCO золотом для формирования надёжных электрических контактных соединений и реализован макет датчика теплового потока с чувствительностью, сопоставимой с лучшими литературными данными.

4. Экспериментально установлено, что снижение порога перколяции сверхтонких плёнок золота в фоновом газе низкого давления не может быть объяснено исключительно химическим (сурфактантным) воздействием фонового. Предложен механизм формирования сверхтонких плёнок золота при наносекундном лазерном осаждении, основанный на конкуренции процессов коалесценции и разрастания островков и определяемый газодинамикой разлёта лазерного факела.

Глава 5. Газодинамика разлета лазерного факела при наносекундном лазерном осаждении сверхтонких пленок золота

Как показано в разделе 4.4, формирование проводящих сверхтонких плёнок золота определяется конкуренцией процессов поверхностной диффузии адатомов и поступления осаждаемого материала. В рамках предложенной модели рост плёнки удобно описывать через отношение средней кинетической энергии частиц, достигающих подложки, к их потоку E_k/J , которое непосредственно связано с критическим размером островков и порогом перколяции. В условиях наносекундного лазерного осаждения величины E_k и J формируются на стадии переноса частиц от мишени к подложке [82] и зависят от параметров абляции и разлёта факела: плотности энергии лазерного излучения, расстояния мишень–подложка, давления и состава фонового газа, а также геометрии лазерного пятна [16]. Все эти параметры определяют газодинамику разлёта лазерно-индуцированного факела в разреженной атмосфере [222] и, как следствие, характеристики потока частиц в зоне осаждения.

Разлёт лазерно-индуцированного факела в разреженном газе представляет собой существенно нестационарное и неравновесное течение многокомпонентной газовой среды с резкими пространственно-временными градиентами плотности, скорости и энергии [50,53,222–225]. В зависимости от давления фонового газа и характерных масштабов процесса реализуются различные газодинамические режимы — от режима свободного разлета лазерного факела [50,53,224,225] до режимов, сопровождающихся формированием ударных волн [50,222–225], вихревых структур [223,225] и последующей частичной или почти полной термализации потока [50,53,224,225]. В таких условиях применение классических континуальных моделей газовой динамики и стандартных безразмерных критериев оказывается ограниченным [50,223,224], поскольку функция распределения скоростей частиц существенно отклоняется от максвелловской [224].

В результате параметры, традиционно используемые для описания стационарных или квазистационарных течений, оказываются недостаточными для установления однозначной связи между условиями осаждения и морфологией формирующейся плёнки [82,110,111]. Напротив, согласно пункту 4.4 особый интерес представляет параметр E_k/J , который формируется на стадии газодинамического разлёта факела и непосредственно связывает кинетику переноса частиц в разреженной газовой среде с механизмами роста плёнок на подложке. Тем самым управление процессом формирования сверхтонких проводящих плёнок золота в рамках рассматриваемого подхода осуществляется не за счёт прямого воздействия на поверхностные процессы, а через формирование в зоне осаждения заданных газодинамических условий переноса частиц [82].

Описание разлёта лазерного факела в таких режимах обычно рассматривается в рамках кинетических подходов, что позволяет учитывать эффекты неравновесности при низком давлении фонового газа [111–113]. Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло, используемый в настоящей работе, является стандартным инструментом механики разреженных газов и позволяет корректно описывать переходные режимы течения, характерные для процессов импульсного лазерного осаждения [111–113,224]. Таким образом, в условиях наносекундного лазерного осаждения задача формирования сверхтонких проводящих плёнок золота перестаёт быть исключительно задачей физики поверхности и тонких плёнок и приобретает характер газодинамической задачи механики разреженных газов. Ключевым параметром, определяющим морфологию и электрофизические свойства плёнок, представляется отношение кинетической энергии частиц к их потоку E_k/J , формируемое на стадии разлёта лазерного факела. Рост плёнки в этих условиях определяется параметрами течения и переноса в разреженной газовой среде, тогда как поверхностные процессы выступают как отклик на заданные газодинамические условия осаждения.

В настоящей главе рассматривается газодинамическая задача разлёта лазерно-индуцированного факела золота в условиях наносекундного импульсного лазерного осаждения. Моделирование направлено на установление связи между параметрами разлёта факела и характеристиками потока частиц в зоне подложки, определяющими величины кинетической энергии частиц E_k и их потока J , а следовательно — параметр E_k/J , критически важный для формирования сверхтонких проводящих плёнок золота. Для описания нестационарного неравновесного течения многокомпонентной разреженной газовой среды используется метод прямого статистического моделирования Монте-Карло, позволяющий корректно учитывать взаимодействие испарённого материала с фоновым газом в переходных режимах течения.

На рисунке 5.1 приведены типичные двумерные распределения числовой плотности n испарённого золота и фонового кислорода для радиуса пятна испарения $r = 0,15$ мм, иллюстрирующие характер пространственного расширения факела. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 20 мм.

Рассмотрим характерные стадии расширения лазерного факела в кислородной атмосфере на основе временных срезов, представленных на рисунке. На начальной стадии расширения факела (до ~ 3 мкс) область с высокой числовой плотностью испарённого материала локализована вблизи поверхности мишени и вытянута в направлении подложки. В этот период фоновый газ интенсивно вытесняется от поверхности испарения на расстояние до ~ 10 мм, формируя разреженную приповерхностную зону. Влияние фонового газа на динамику факела испарённого материала на данном этапе минимально, что позволяет факелу существенно вытягиваться в

направлении от мишени — аналогично поведению факела в вакууме [112] — при постепенном замедлении его фронта. К моменту времени $t \approx 5$ мкс фронт факела продолжает продвигаться в направлении подложки, при этом максимальные значения числовой плотности уменьшаются вследствие адиабатического расширения. В распределениях фонового кислорода формируются выраженные градиенты плотности вблизи фронта факела, что указывает на начало формирования ударной волны в газовой среде. Расширение факела по-прежнему носит преимущественно направленный характер. В фоновом газе формируется отчётливо наблюдаемая затухающая ударная волна, которая достигает подложки примерно через 10 мкс. На этой стадии ($t \approx 10$ мкс) распределения испарённого золота наблюдается начало снижения числовой плотности в центральной части факела. Начиная с этого момента, испарённые частицы начинают осаждаться на подложке, что приводит к уменьшению плотности факела и изменению его пространственной структуры.

На стадии $t \approx 15$ мкс процесс осаждения становится определяющим фактором эволюции факела. Числовая плотность испарённого золота заметно уменьшается по всему объёму, а распределение приобретает более пологий и протяжённый характер. Процесс осаждения индуцирует вихревое течение в фоновом газе, связанное с перераспределением газовых масс после взаимодействия ударной волны с подложкой. К моменту $t \approx 20$ мкс вихревые структуры в кислородной атмосфере становятся более выраженными и занимают значительную часть пространства между мишенью и подложкой. Наблюдается перенос газовых частиц из области вблизи мишени обратно в направлении подложки. Одновременно продолжается разрежение факела испарённого материала и дальнейшее снижение его числовой плотности. На поздней стадии ($t \approx 30$ мкс) система приближается к квазистационарному состоянию. Числовая плотность испарённого золота остаётся низкой по всему объёму, что соответствует завершению активной фазы осаждения. Распределение фонового кислорода характеризуется развитой вихревой структурой и сглаживанием градиентов плотности, отражающими релаксацию газодинамических процессов в системе.

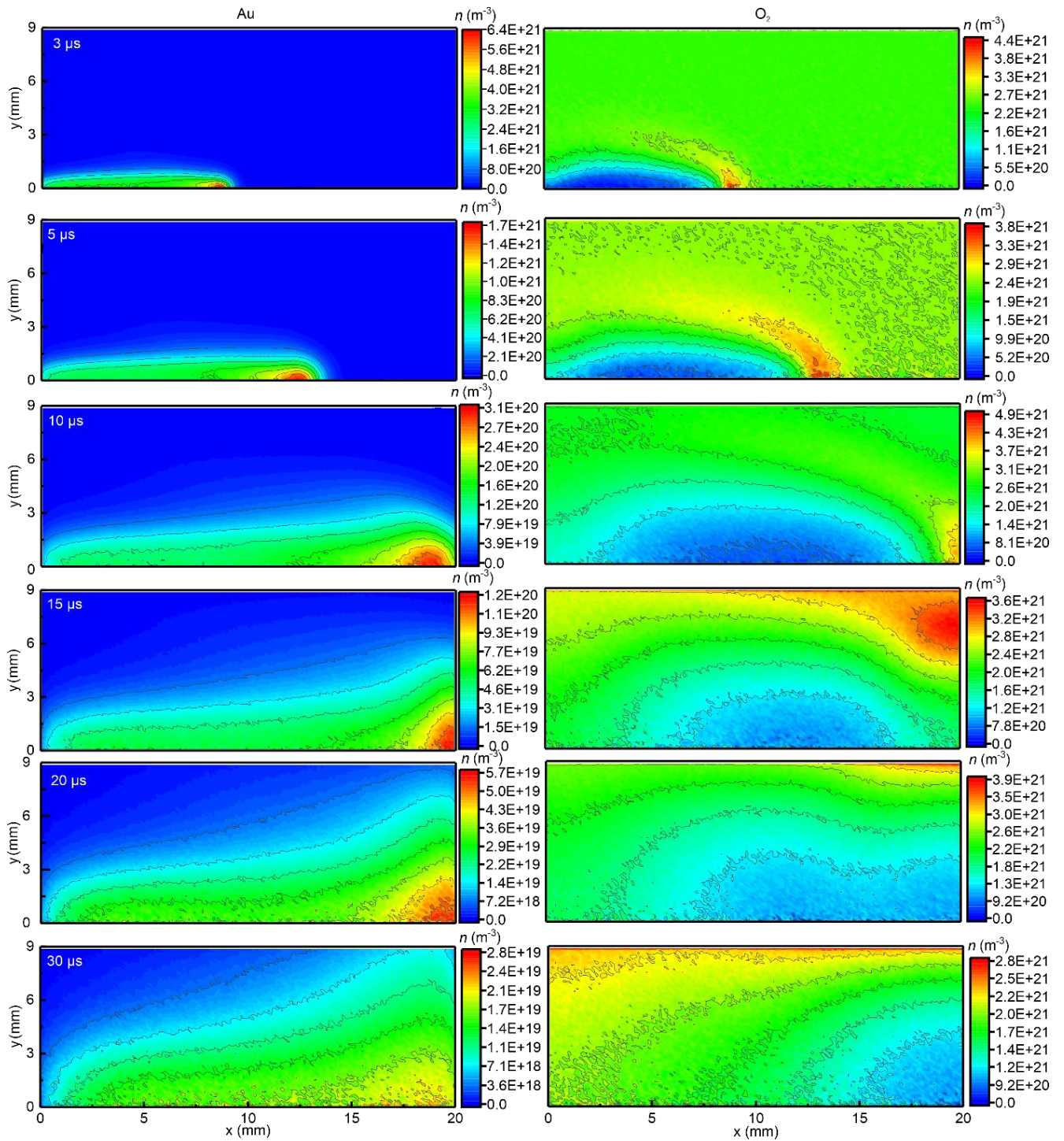


Рисунок 5.1. Двумерные поля плотности испарённого материала (Au) и фонового газа (O_2), рассчитанные методом прямого статистического моделирования Монте-Карло, для радиуса пятна испарения $r = 0,15$ мм.

5.1. Влияние условий наносекундного лазерного осаждения на отношение кинетической энергии к потоку

5.1.1. Влияние давления фонового газа

На рисунке 5.2 представлены результаты прямого статистического моделирования Монте-Карло динамики разлёта лазерного факела в условиях осаждения сверхтонких плёнок золота при расстоянии мишень–подложка 20 мм. В качестве фонового газа использовался кислород, радиус пятна испарения 0,15 мм.

На рисунке 5.2а показано среднее число столкновений атомов золота, достигших подложки, с молекулами кислорода на пути переноса. При низких давлениях фонового газа (0,1–1 Па) число столкновений не превышает единиц–десяток, вследствие чего значительная часть атомов золота сохраняет высокую кинетическую энергию, что согласуется с данными, представленными на рисунке 5.2б. При давлениях 3–10 Па число столкновений возрастает до десятков, что сопровождается заметным снижением кинетической энергии атомов золота за счёт эффективного обмена импульсом и энергией с молекулами фонового газа. При дальнейшем увеличении давления до 30–100 Па количество столкновений достигает сотен и тысяч; перенос частиц с самого начала носит столкновительный характер, и число соударений монотонно возрастает со временем. Это сопровождается многократным рассеянием частиц и приводит к их частичной термализации. Анализ временных зависимостей кинетической энергии (рисунок 5.2б) показывает, что на начальной стадии разлёта к подложке долетают высокоэнергетичные атомы с энергией, превышающей 10 эВ. По мере развития разлёта вклад таких частиц уменьшается, и в область осаждения начинают поступать более «холодные» атомы. С ростом давления фонового газа кинетическая энергия частиц уменьшается более быстро, однако даже при давлении 100 Па она не опускается ниже $\sim 0,06$ эВ. Это значение сопоставимо с тепловой энергией при комнатной температуре ($\frac{3}{2}kT \approx 0,039$ эВ при 300 К), что указывает на частичную термализацию частиц золота в процессе многочисленных столкновений с кислородом

Немонотонный характер временной зависимости числа столкновений при низких давлениях обусловлен сменой подгрупп частиц, достигающих подложки на различных стадиях разлёта факела. На ранней стадии к подложке долетают преимущественно быстрые фронтальные атомы, для которых число столкновений возрастает по мере увеличения времени пролёта. На промежуточных временах основной вклад в поток начинают вносить частицы из центральной области факела, распространяющиеся преимущественно по квазипрямолинейным траекториям. Для таких частиц эффективная длина пути минимальна, что приводит к временному снижению

среднего числа столкновений. На поздних стадиях до подложки достигают рассеянные и задержанные атомы хвостовой части факела, для которых характерны существенно более протяжённые траектории и, соответственно, накопление дополнительного числа столкновений, что вновь приводит к росту данного параметра.

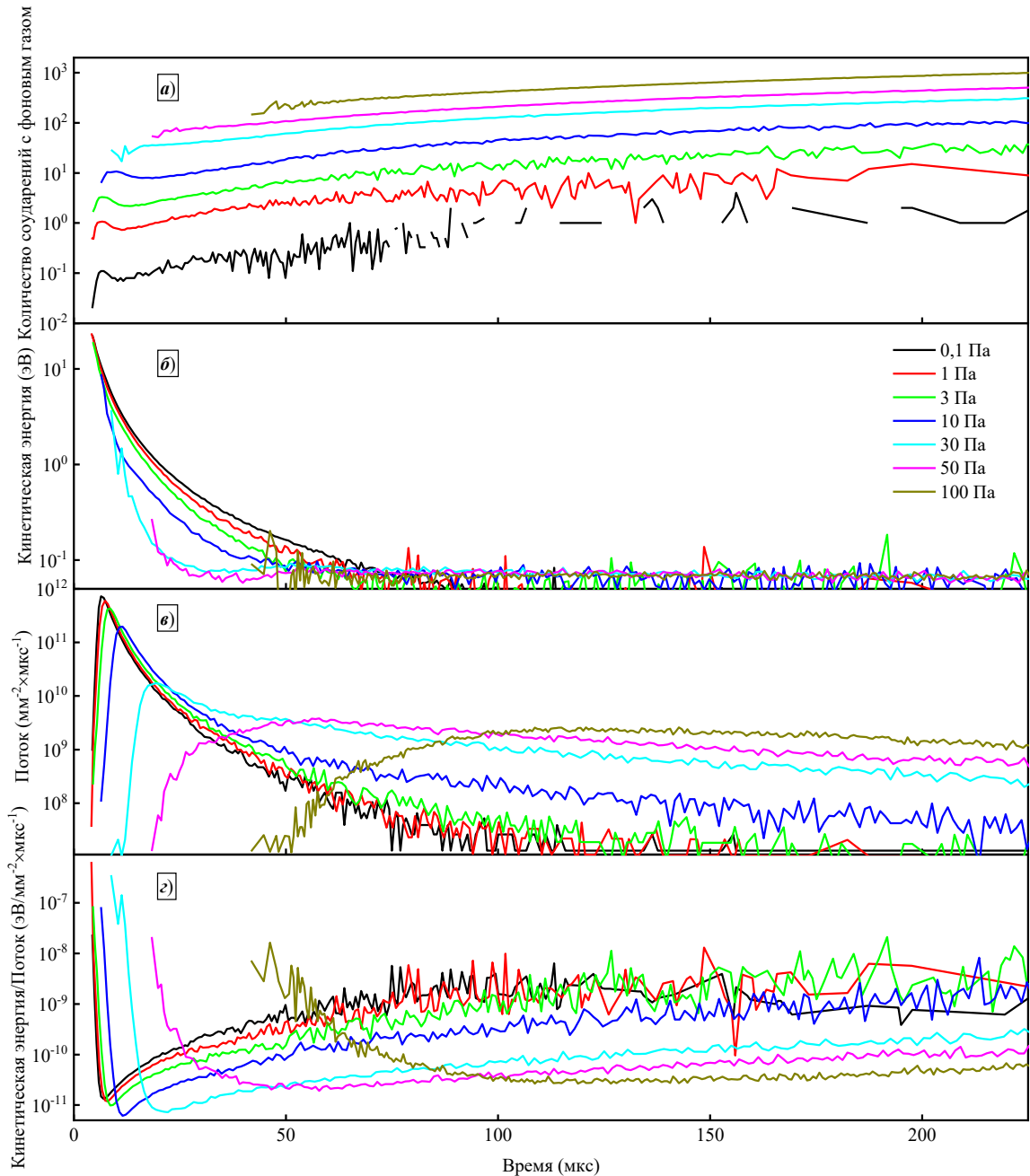


Рисунок 5.2. (а) Зависимость количества соударений атома золота, долетевшего до подложки, с фоновым газом от времени при разных давлениях фонового кислорода. (б) Зависимость кинетической энергии атомов золота, долетевших до подложки, от времени при разных давлениях фонового кислорода. (в) Зависимость потока атомов золота, долетевших до подложки, от времени при разных давлениях фонового кислорода. (г) Зависимость отношения Кинетической энергии атомов золота, долетевших до подложки, к потоку от времени при разных давлениях фонового кислорода.

Совместный анализ числа столкновений и кинетической энергии позволяет выделить три характерных режима разлёта лазерного факела в зависимости от давления фонового газа. При низких давлениях (0,1–1 Па) реализуется режим свободного разлета факела, при котором атомы золота сохраняют высокую кинетическую энергию и испытывают менее одного–нескольких столкновений. В диапазоне промежуточных давлений (3–30 Па) формируется переходный режим, характеризующийся десятками столкновений и эффективным снижением энергии частиц. При этом формируется ударная волна со сжатым слоем фонового газа перед контактной поверхностью. Однако, не смотря на этот сжатый слой, контактная поверхность доходит до поверхности осаждения. При высоких давлениях (50–100 Па) реализуется диффузионный режим, в котором число столкновений достигает сотен и тысяч, а кинетическая энергия атомов золота приближается к тепловой, при этом контактная поверхность останавливается на некотором расстоянии от подложки.

На рисунке 5.2в показана временная зависимость потока атомов золота, достигающих подложки, при различных давлениях фонового газа. Характер этой зависимости существенно изменяется с ростом давления. При низких давлениях (0,1–1 Па) поток имеет выраженный кратковременный максимум на ранней стадии разлёта, после чего быстро убывает. Такой характер зависимости соответствует свободному разлету лазерного факела, при котором основная масса атомов золота достигает подложки в виде короткого импульса. В диапазоне промежуточных давлений (3–10 Па) максимум потока смещается к большим временам и уменьшается по амплитуде, при этом поток становится более растянутым во времени. Это связано с увеличением числа столкновений, что соответствует столкновительному пролётному режиму переноса, при котором направленное движение частиц сохраняется, однако существенно замедляется за счёт взаимодействия с фоновым газом. При высоких давлениях (30–100 Па) ранний пик потока подавляется, а поступление атомов золота в область подложки происходит с заметной временной задержкой и характеризуется более плавной, квазиplateобразной зависимостью. В этом случае перенос частиц носит столкновительный диффузионный характер, и поток формируется за счёт постепенного выхода частиц из объёма факела.

Отношение средней кинетической энергии частиц к их потоку, представленное на рисунке 5.2г, демонстрирует выраженную зависимость как от давления фонового газа, так и от стадии газодинамического разлёта лазерного факела. Минимальные значения параметра E_k/J реализуются при давлениях фонового кислорода порядка 10 Па, что соответствует переходному режиму переноса и согласуется с экспериментально наблюдаемым формированием сплошных проводящих сверхтонких плёнок золота. При понижении давления, соответствующем режиму свободного разлета, а также при дальнейшем увеличении давления, приводящем к

диффузионному режиму разлёта, отношение E_k/J возрастает, что обусловлено, соответственно, поступлением высокоэнергетичных частиц при малом потоке и уменьшении потока материала при квазитепловых энергиях частиц.

Анализ временной зависимости параметра E_k/J показывает, что на начальной стадии разлёта факела на подложку прилетают преимущественно высокоэнергетичные атомы при малом потоке, что приводит к большим значениям E_k/J . По мере развития разлёта и вовлечения в перенос частиц из центральной области факела поток атомов золота возрастает, что сопровождается снижением E_k/J и формированием его локального минимума. Именно значения E_k/J , соответствующие данному временному интервалу газодинамического разлёта, определяют условия роста плёнки. На поздних стадиях разлёта при частичной термализации частиц и переходе к диффузионному режиму переноса поток материала на подложку уменьшается, что вновь приводит к росту отношения E_k/J .

Зависимость отношения E_k/J от давления фонового газа носит выражено немонотонный характер и обусловлена различным влиянием давления на кинетическую энергию и поток атомов золота, достигающих подложки. В области низких давлений (0,1–1 Па), соответствующей режиму свободного разлёта, высокие значения E_k/J определяются сохранением высокой кинетической энергии частиц при относительно малом потоке материала. С увеличением давления до 3–10 Па возрастает число столкновений с фоновым газом, что приводит к эффективному снижению кинетической энергии атомов золота при одновременном слабом изменении потока за счёт расширения углового распределения факела. В результате отношение E_k/J достигает минимальных значений. При дальнейшем росте давления (30–100 Па) реализуется диффузионный режим переноса, в котором кинетическая энергия частиц выходит на квазитепловой уровень, тогда как поток атомов на подложку уменьшается вследствие роста характерного времени диффузии и потерь частиц в объёме факела. Это приводит к повторному возрастанию отношения E_k/J , что отражает смену доминирующего механизма газодинамического разлёта лазерного факела.

5.1.2. Влияние фонового газа (Ar и O₂)

На рисунке 4.12 приведено сравнение вольт-амперных характеристик двух сверхтонких плёнок золота, осаждённых в идентичных условиях наносекундного лазерного осаждения, за исключением элементного состава фонового газа (O₂ и Ar). Обе плёнки обладают электропроводящими свойствами, однако их поверхностные сопротивления существенно

различаются и составляют 1513 Ом/□ для Ar и 145 Ом/□ для O₂. Таким образом, замена фонового газа аргона на кислород приводит к снижению поверхностного сопротивления более чем на порядок.

Для выяснения физической природы данного эффекта было проведено прямое статистическое моделирование Монте-Карло динамики разлёта лазерного факела (рисунок 5.3). Результаты моделирования показывают, что временные зависимости средней кинетической энергии E_k атомов золота, достигающих подложки, а также среднего числа столкновений с фоновым газом в кислороде и аргоне имеют одинаковый характер и отличаются преимущественно числовыми значениями, но не формой. Аналогичным образом временные зависимости потока атомов золота J , достигающих области подложки, и отношения E_k/J сохраняют ту же структуру, что и в случае изменения давления фонового газа, рассмотренном в разделе 5.1.1. Видно, что минимальное значение отношения E_k/J в случае фонового кислорода меньше, чем в случае аргона ($\frac{(E_k/J)_{O_2}}{(E_k/J)_{Ar}} \approx 0,87$), что согласно модели, приведенной в пункте 4.4, приводит к меньшему порогу перколяции в случае фонового кислорода. При этом поток атомов золота J демонстрирует различное поведение на разных стадиях разлёта факела: на ранних временах, соответствующих направленному разлёту и формированию основного вклада в осаждение, поток в фоновом кислороде оказывается выше, чем в аргоне (в 1,5 – 2 раза в области максимального потока), тогда как на поздних временах наблюдается обратное соотношение.

Такое поведение потока связано с особенностями упругого столкновительного переноса в рамках модели твёрдых сфер, используемой в методе прямого статистического моделирования Монте-Карло. В рамках модели твёрдых сфер рассеяние при упругом столкновении определяется законами сохранения энергии и импульса. Согласно классической теории упругих столкновений характерный угол отклонения за одно столкновение θ в лабораторной системе координат можно оценить как

$$\theta \sim \frac{m_2}{m_1}, \quad (5.1)$$

где m_1 — масса атома золота, а m_2 — масса частицы фонового газа [226]. Для аргона, кислорода и золота $m_{Ar} = 40$ а.е.м., $m_{O_2} = 32$ а.е.м. и $m_{Au} = 197$ а.е.м. получаем отношение характерных углов отклонения атомов золота в аргоне θ_{Ar} и кислороде θ_{O_2}

$$\frac{\theta_{Ar}}{\theta_{O_2}} \sim \frac{m_{Ar}}{m_{O_2}} = 1,25.$$

Таким образом, уже на уровне одного столкновения характерный масштаб углового рассеяния атомов золота в аргоне примерно на 25% превышает соответствующее значение в кислороде.

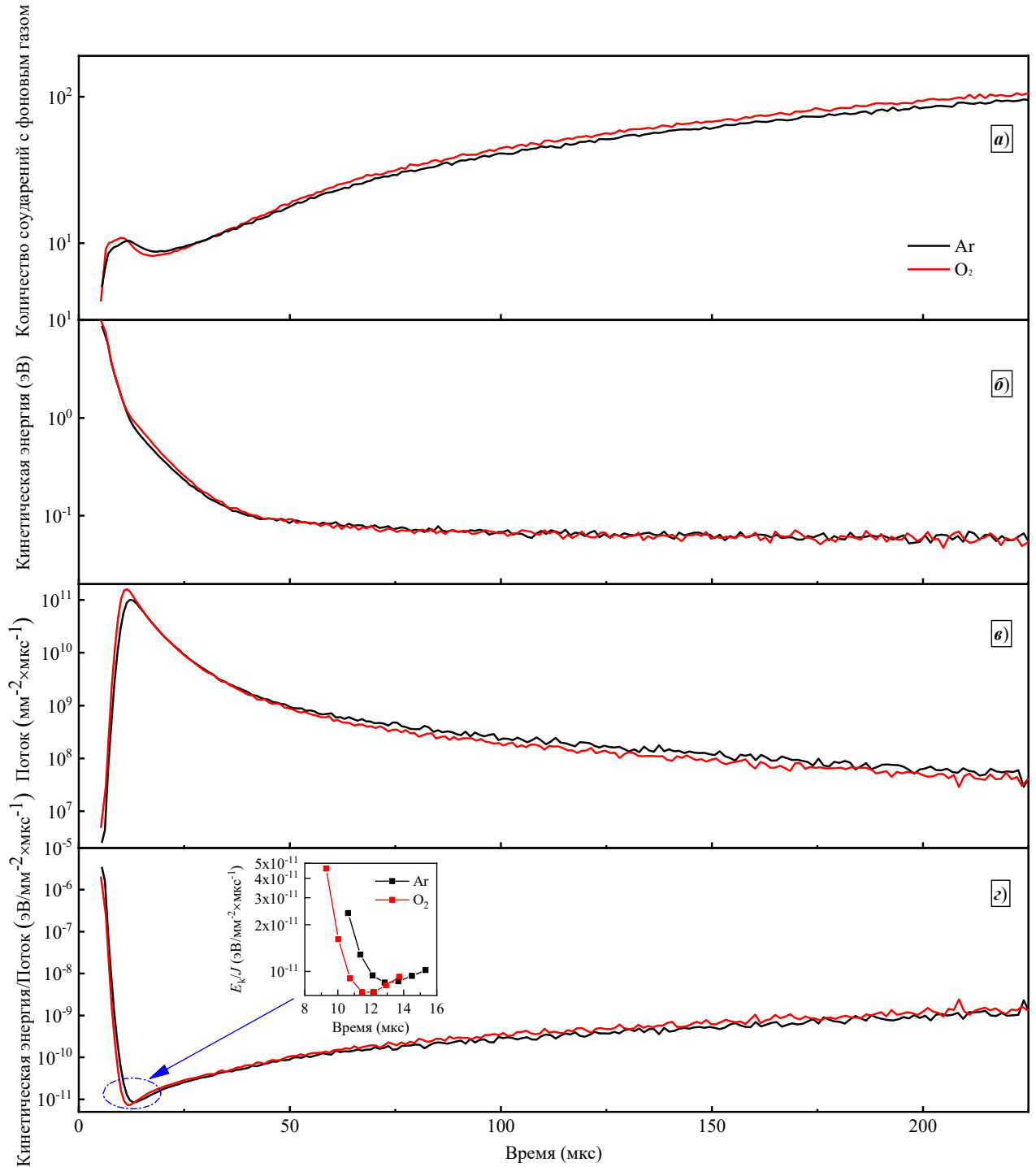


Рисунок 5.3. (а) Зависимость количества соударений атома золота, долетевшего до подложки, от времени при давлении фонового кислорода и аргона 10 Па. (б) Зависимость кинетической энергии атомов золота, долетевших до подложки, от времени при давлении фонового кислорода и аргона 10 Па. (в) Зависимость потока атомов золота, долетевших до подложки, от времени при давлении фонового кислорода и аргона 10 Па. (г) Зависимость отношения Кинетической энергии атомов золота, долетевших до подложки, к потоку от времени при давлении фонового кислорода и аргона 10 Па.

При многократных независимых столкновениях угловые отклонения накапливаются по типу случайного блуждания, и дисперсия углового распределения σ_θ возрастает пропорционально числу столкновений [109,227]:

$$\sigma_\theta \sim \sqrt{N} \cdot \theta, \quad (5.2)$$

где N — среднее число столкновений. Как видно из 5.3а, количество соударений в случае аргона и кислорода примерно одинаковое. Поэтому, подставляя выражение 5.1 в 5.2 получаем отношение дисперсий угловых распределений в случае аргона и кислорода 1,25. Таким образом, поскольку масса атома аргона превышает массу молекулы кислорода, угловое распределение атомов золота в аргоне оказывается шире, чем в кислороде. Поток частиц на подложку определяется интегралом по скоростному распределению

$$J = \int f(v) (\vec{n}, \vec{v}) d^3v, \quad (5.3)$$

где n — нормаль к поверхности подложки, а $f(v)$ — функция распределения атомов газа по скоростям, v — скорость атома газа [228]. Согласно рисунку 5.3б, кинетическая энергия атомов золота, долетающих до подложки примерно одинаковая, поэтому в выражении 5.3 можно перейти от интегрирования по скорости к интегрированию по углу. Тогда в приближении малых углов, что оправдано доминированием направленного разлёта на ранних временах [111], а также слабой зависимостью кинетической энергии атомов золота, достигающих подложки, от типа фонового газа (рисунок 5.3б), вклад интегрирования по модулю скорости и азимутальному углу в выражение для потока является одинаковым для рассматриваемых условий. В результате дальнейший анализ сводится к рассмотрению угловой функции распределения атомов золота $g(\theta)$ по полярному углу отклонения θ относительно нормали к поверхности подложки, которая принимает следующий вид [227]:

$$g(\theta) \sim e^{-\theta^2/2\sigma_\theta} \sim 1 - \frac{\theta^2}{2\sigma_\theta}. \quad (5.4)$$

Доля атомов золота, долетающих до подложки P равна

$$P \sim 1 - g(\theta_0), \quad (5.5)$$

где θ_0 — угол, при котором подложка «видит» лазерный факел. Подставляя выражения 5.5 и 5.4 в 5.3 получаем оценку для потока

$$J \sim \frac{1}{\sigma_\theta}. \quad (5.6)$$

Таким образом, простая оценка потока на основе выражения 5.6 дает соотношение потоков $J_{O_2}/J_{Ar} \sim 1,56$, что находится в хорошем согласовании с результатами прямого статистического моделирования Монте-Карло. Это объясняет, почему при сравнительно небольшой разнице характерного угла рассеяния в аргоне и кислороде наблюдается существенное различие потоков

атомов золота, достигающих подложки, что подтверждается результатами прямого статистического моделирования Монте-Карло: в аргоне возрастает доля частиц, рассеивающихся в боковые направления, тогда как в кислороде сохраняется более выраженная направленность переноса.

На поздних временах разлёта, когда $J_{O_2} < J_{Ar}$, вклад в осаждение формируется частицами, многократно рассеянными в фоновом газе, для которых направленность переноса утрачивается, а поток определяется диффузионным переносом. Подробный анализ диффузионного режима выходит за рамки настоящего раздела, поскольку он не оказывает существенного влияния на формирование морфологии сверхтонких плёнок в рассматриваемых условиях.

Дополнительно следует отметить, что толщина плёнки, осаждённой в кислороде (3.5 нм), незначительно превышает толщину плёнки, полученной в аргоне (3.2 нм), что объясняется большим потоком атомов золота, долетающим до подложки. Также большая толщина пленки способствует снижению поверхностного сопротивления. Вблизи порога перколяции сопротивление сверхтонкой плёнки чувствительно к малым изменениям толщины и описывается моделью Киркпатрика

$$R_s(h) \sim (h - h_c)^{-t},$$

где t — критический показатель перколяции, h — толщина плёнки, а h_c — порог перколяции [229]. Таким образом, одновременное уменьшение порога перколяции $h_{cAr} > h_{cO_2}$ и увеличение толщины пленки приводят к резкому снижению поверхностного сопротивления по сравнению с плёнками, осаждёнными в аргоне.

В целом, выбор элементного состава фонового газа существенно влияет на газодинамику разлёта лазерного факела и, как следствие, на морфологию и транспортные свойства сверхтонких плёнок золота. В рассматриваемых условиях кислород обеспечивает более благоприятное соотношение кинетической энергии и потока осаждаемых атомов по сравнению с аргоном, что приводит к более низкому порогу перколяции и более высокой электропроводности получаемых плёнок.

5.1.3. Влияние расстояния от мишени до подложки

Расстояние между мишенью и подложкой является одним из ключевых геометрических параметров, определяющих газодинамический режим разлёта продуктов лазерной абляции и характер переноса массы, импульса и энергии от поверхности к поверхности подложки. Изменение этого расстояния приводит к изменению времени пролёта частиц, числа столкновений

с фоновым газом, а также положения подложки относительно области формирования ударно-волновых структур. Результаты прямого статистического моделирования методом прямого статистического моделирования Монте-Карло для расстояний мишень–подложка 20, 35 и 50 мм представлены на рисунке 5.4. На рисунке показаны временные зависимости: (а) числа столкновений атомов золота с фоновым газом, (б) их средней кинетической энергии, (в) потока частиц на подложку и (г) отношения кинетической энергии к потоку E_k/J .

Как следует из результатов моделирования, увеличение расстояния мишень–подложка приводит к росту суммарного числа столкновений атомов золота с молекулами фонового газа (рисунок 5.4а). Это обусловлено увеличением длины траектории частиц в газовой среде и, соответственно, ростом вероятности столкновительного взаимодействия. Следует отметить, что для расстояния мишень–подложка 20 мм временная зависимость числа столкновений носит немонотонный характер и характеризуется наличием максимума на начальной стадии разлёта. Подробный анализ данного эффекта приведён в разделе 5.1.1. Немонотонность обусловлена сменой подгрупп частиц, достигающих подложки на различных стадиях газодинамического разлёта факела — от быстрых фронтальных атомов к частицам центральной и хвостовой областей факела.

Средняя кинетическая энергия атомов золота, достигающих подложки, уменьшается с увеличением расстояния (рисунок 5.4б). Однако более существенные изменения наблюдаются в величине потока частиц (рисунок 5.4в). Поток уменьшается значительно быстрее, чем средняя кинетическая энергия частиц, что связано с рассеянием атомов за пределы оси факела и увеличением доли частиц, не достигающих подложки вследствие многократных столкновений и диффузионного расширения потока. Подробный анализ влияния столкновительного уширения углового распределения и смены режимов переноса на временную структуру потока приведён в разделах 5.1.1 и 5.1.2.

В результате указанных процессов отношение кинетической энергии к потоку E_k/J демонстрирует рост с увеличением расстояния мишень–подложка (рисунок 5.4г). Согласно модели формирования сверхтонких плёнок, представленной в разделе 4.4, величина отношения E_k/J является определяющим параметром, влияющим на порог перколяции сверхтонкой пленки золота. Более высокие значения E_k/J приводят к повышению порога перколяции и требуют большей номинальной толщины осаждённого материала для формирования сплошной проводящей плёнки. Напротив, расстояние мишень–подложка 20 мм обеспечивает минимальные значения E_k/J за счёт высокого потока частиц при умеренной кинетической энергии. Это создаёт условия для ранней перколяции и способствует формированию сплошных проводящих сверхтонких плёнок золота. Таким образом, уменьшение расстояния мишень–подложка

позволяет реализовать режим газодинамического разлёта, оптимальный для получения сверхтонких проводящих покрытий.

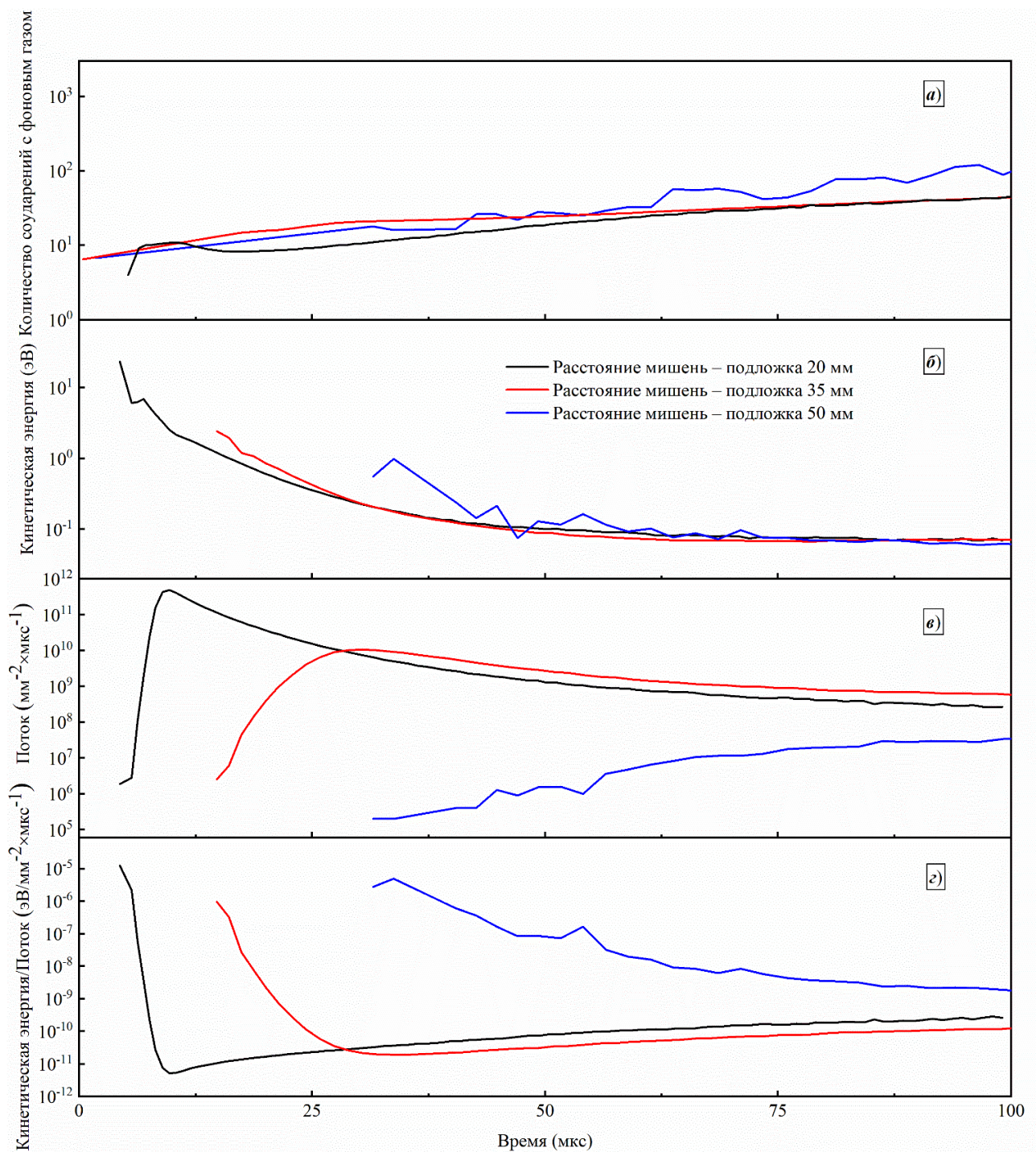


Рисунок 5.4. (а) Зависимость количества соударений атома золота, долетевшего до подложки, от времени при давлении фонового кислорода 10 Па для разных расстояний мишень – подложка. (б) Зависимость кинетической энергии атомов золота, долетевших до подложки, от времени при давлении фонового кислорода 10 Па для разных расстояний мишень – подложка. (в) Зависимость потока атомов золота, долетевших до подложки, от времени при давлении фонового кислорода 10 Па для разных расстояний мишень – подложка. (г) Зависимость отношения Кинетической энергии атомов золота, долетевших до подложки, к потоку от времени при давлении фонового кислорода 10 Па для разных расстояний мишень – подложка.

На рисунке 5.5 представлено сравнение спектров пропускания сверхтонких плёнок золота, полученных в одинаковых условиях при различных расстояниях мишень–подложка. В ультрафиолетовом диапазоне пропускание плёнки, осаждённой при расстоянии 35 мм, превышает пропускание плёнки, полученной при расстоянии 20 мм от мишени. Согласно методике, представленной в работе [101], большее пропускание в УФ-диапазоне соответствует меньшей толщине плёнки. В соответствии с этим плёнка золота, осаждённая при расстоянии 35 мм, имеет меньшую толщину (2,6 нм), чем плёнка, полученная при расстоянии 20 мм (3,4 нм), что подтверждает результаты прямого статистического моделирования методом Монте-Карло, указывающие на уменьшение потока осаждающихся частиц с увеличением расстояния мишень–подложка. При этом плёнка, сформированная при расстоянии 35 мм, демонстрирует отчётливо выраженный локальный минимум пропускания в красной области видимого диапазона, что свидетельствует об островковой морфологии плёнки [122]. Данный факт также согласуется с результатами моделирования, указывающими на увеличение отношения E_k/J при больших расстояниях мишень–подложка.

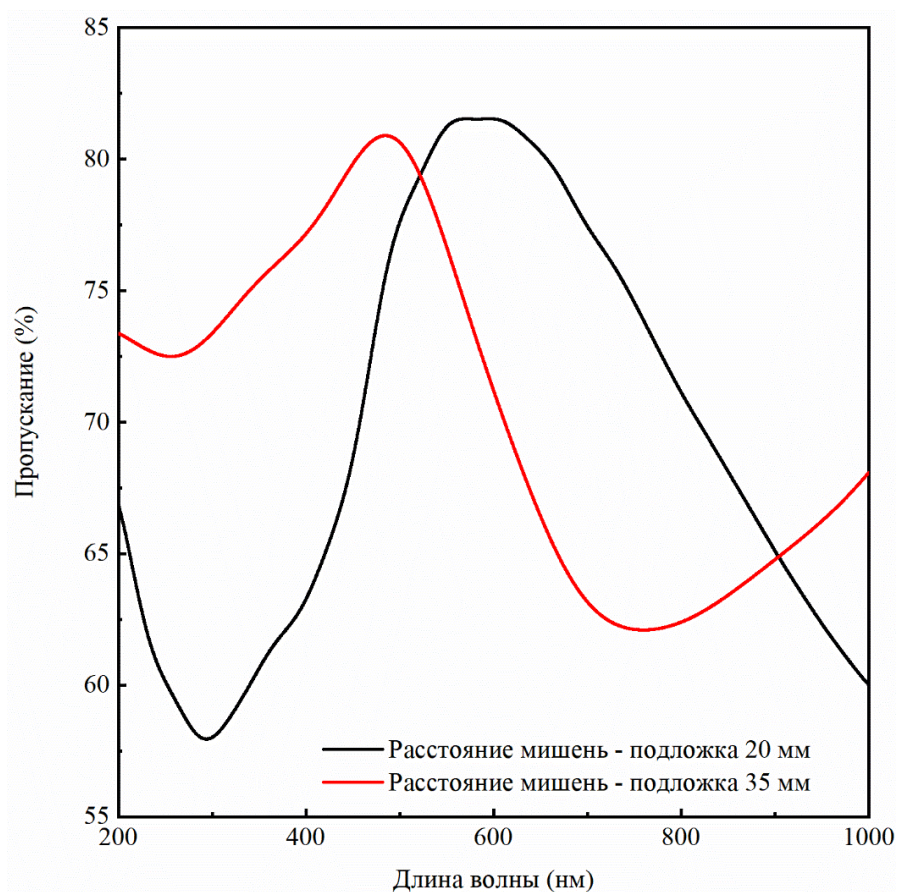


Рисунок 5.5. Сравнение спектров пропускания сверхтонких пленок золота, полученных на разных расстояниях мишень – подложка.

Таким образом, уменьшение расстояния мишень–подложка позволяет реализовать режим осаждения, характеризующийся низкими значениями E_k/J и благоприятный для формирования сплошных сверхтонких проводящих плёнок золота, что подтверждается как результатами прямого статистического моделирования Монте-Карло, так и экспериментальными оптическими измерениями. Расстояния мишень–подложка менее 20 мм в рамках данной работы не рассматривались, поскольку конструкция экспериментальной установки не обеспечивает возможность размещения подложки на меньших расстояниях.

5.2. Описание разлета лазерного факела с помощью модели ударных волн

Результаты, представленные в разделе 5.1, показывают, что давление и состав фонового газа, а также расстояние мишень–подложка существенно влияют на кинетическую энергию и поток частиц, достигающих подложки, и, как следствие, на отношение E_k/J , определяющее морфологию и электропроводящие свойства сверхтонких плёнок золота. Несмотря на то, что анализ в разделе 5.1 был выполнен на основе прямого статистического моделирования Монте-Карло, полученные закономерности могут быть интерпретированы в рамках более простой и наглядной газодинамической модели разлёта лазерного факела, основанной на концепции ударных волн.

Особенности метода наносекундного лазерного осаждения приводят к быстрому испарению и формированию высокоэнергетического облака продуктов абляции. Начальная стадия разлёта характеризуется сверхзвуковым расширением этого облака в фоновый газ, что приводит к образованию первичной ударной волны, отделяющей горячее вещество факела от окружающей среды [51,230]. Экспериментальные и численные исследования динамики лазерного факела в газовой среде показывают, что уже на временах порядка единиц–десятков наносекунд формируется система газодинамических разрывов, включающая внешнюю ударную волну и контактную поверхность между продуктами абляции и сжатым фоновым газом [111,231,232].

По мере захвата фонового газа и роста массы движущегося слоя скорость разлёта факела уменьшается, и в условиях повышенного давления фоновой среды может формироваться вторичная (внутренняя) ударная волна, приводящая к дополнительному перераспределению импульса и энергии между частицами аблированного вещества и молекулами фонового газа [16,230,233]. Наличие внутренней ударной волны и её отражение от поверхности мишени

экспериментально наблюдались методами теневой съёмки и эмиссионной визуализации при наносекундной лазерной абляции металлов в газовой среде [231,232].

В рамках модели Предтеченского–Майорова предполагается, что основная масса аблированного вещества и захваченного фонового газа сосредоточена в узком слое между фронтами ударных волн, а динамика разлёта определяется законами сохранения массы, импульса и энергии [16]. Данный подход, основанный на тонкослойной аппроксимации и газодинамическом описании ударно-волновых структур, получил широкое распространение при анализе процессов импульсного лазерного осаждения и показал хорошее согласие с экспериментальными данными в широком диапазоне давлений фонового газа [233]. Это позволяет рассматривать разлёт лазерного факела в фоновом газе в рамках классической газодинамики ударных волн, по крайней мере на стадиях, определяющих основной вклад в перенос вещества к подложке.

В рамках общей теории сильного взрыва в однородной среде, сформулированной Седовым и подробно рассмотренной в монографии Зельдовича и Райзера [234], расширение высокоэнергетического облака после мгновенного энерговыделения описывается как самоподобный процесс, при котором газодинамические величины зависят только от комбинации плотности фоновой среды ρ_g , энергии лазерного импульса E_0 и времени t . В приближении сильного взрыва радиус фронта ударной волны $R(t)$ и его скорость $V_s(t)$ можно оценить как:

$$R(t) \sim \left(\frac{E_0}{\rho_g}\right)^{1/5} t^{2/5}, \quad V_s(t) = \dot{R}(t) \sim \left(\frac{E_0}{\rho_g}\right)^{1/5} t^{-3/5}.$$

Момент достижения подложки соответствует условию $R(t^*) = L$, где L — расстояние мишень–подложка

$$t^* \sim \left(\frac{L^5 \rho_g}{E_0}\right)^{1/2}$$

Характерная скорость фронта в этот момент определяется как:

$$V_s(t^*) \sim \left(\frac{E_0}{\rho_g}\right)^{1/2} L^{-3/2}.$$

Характерная кинетическая энергия прилетающих частиц $E_k \sim \frac{1}{2}(m_{Au} V_s^2)$ следовательно

$$E_k \sim \frac{E_0}{\rho_g} L^{-3}. \quad (5.7)$$

Для сильного скачка уплотнения отношение плотностей ρ_2/ρ_g приближённо равно $\chi(\gamma) = (\gamma+1)/(\gamma-1)$, где ρ_2 — плотность фонового газа за фронтом ударной волны, а γ — показатель адиабаты фонового газа. Тогда оценка потока частиц на подложке:

$$J_{\text{подложка}} \sim \frac{f_{Au} \rho_2 V_s}{L^2} \sim \frac{\chi(\gamma) \rho_g V_s}{L^2} \sim \chi(\gamma) \rho_g^{1/2} E_0^{1/2} L^{-7/2}, \quad (5.8)$$

где f_{Au} — массовая доля золота в слое (константа порядка единицы, зависящая от условий абляции). Здесь используется тот факт, что самоподобное поле скоростей за фронтом масштабируется с V_s , а вклад углового распределения приводит лишь к численным множителям порядка единицы для осевой геометрии. Таким образом, деля (5.7) на (5.8), получаем искомое соотношение E_k/J :

$$\frac{E_k}{J} \Big|_{\text{подложка}} \sim \frac{\rho_g^{-3/2}}{\chi(\gamma)} (E_0 \cdot L)^{1/2}. \quad (5.9)$$

Из выражения 5.9 видно, что увеличение расстояния между мишенью и подложкой будет приводить к увеличению значения E_k/J и, как следствие к большему значению порогу перколяции, что подтверждает результаты прямого численного моделирования Монте-Карло и согласуется с экспериментальными результатами, представленными в пункте 5.1.3. Также выражение 5.9 описывает полученные результаты для разного элементного состава фонового газа. При фиксированной энергии лазерного импульса E_0 и расстояния мишень – подложка L параметр E_k/J зависит только от плотности фоновой среды ρ_g и $\chi(\gamma)$. Тогда используя уравнение состояния идеального газа и значения $M_{O_2} = 32$ г/моль, $M_{Ar} = 40$ г/моль, $\gamma_{Ar} = 5/3$ и $\gamma_{O_2} = 7/5$, получаем численную оценку

$$\frac{(E_k/J)_{O_2}}{(E_k/J)_{Ar}} = \frac{\chi(\gamma_{Ar})}{\chi(\gamma_{O_2})} \left(\frac{M_{O_2}}{M_{Ar}} \right)^{-3/2} \approx 0,93,$$

что хорошо согласуется с результатами прямого статистического моделирования Монте-Карло представленными в пункте 5.1.2.

При этом выражения 5.7 и 5.8 также согласуются с результатами прямого статистического моделирования Монте-Карло, представленными в пункте 5.1.3, где было наглядно видно уменьшение кинетической энергии и потока атомов золота, долетающих до подложки с увеличением расстояния (рисунок 5.4).

Однако полученные в рамках модели ударных волн оценки не позволяют описать немонотонную зависимость отношения E_k/J от давления фонового газа, представленную на рисунке 5.2. Это связано с ограниченной областью применимости приближения сильного взрыва. При увеличении давления фонового газа плотность среды возрастает, что приводит к существенному сокращению характерной длины и времени автомодельного разлёта лазерного факела [111]. В этих условиях фронт внешней ударной волны замедляется и теряет автомодельный характер на расстояниях, меньших расстояния мишень–подложка [51]. В результате подложка оказывается за пределами области, описываемой автомодельным решением задачи о сильном взрыве [230]. Кроме того, при повышенных давлениях формируется внутренняя ударная волна и область квазистационарного сжатого газа, в которой перенос частиц носит

столкновительно-диффузионный характер [16,231,232]. В этом режиме параметры потока на подложке определяются не баллистическим переносом за фронтом ударной волны, а кинетическими процессами многократных столкновений и частичной термализации, что выходит за рамки газодинамического описания в приближении сильного взрыва.

Таким образом, модель ударных волн адекватно описывает влияние геометрических параметров и элементного состава фонового газа, когда подложка расположена в зоне автотельного разлёта факела. При варьировании давления происходит смена газодинамического режима, что делает необходимым использование кинетических методов описания, таких как прямое статистическое моделирование Монте-Карло.

5.3. Влияние размера лазерного пятна на газодинамику разлета факела и свойства плёнок

Помимо элементного состава мишени, давления фонового газа и расстояния между мишенью и подложкой, важным параметром, определяющим газодинамику разлёта лазерного факела и условия осаждения материала, является площадь эффективного пятна лазерного излучения $S_{эф}$. Изменение площади пятна в первую очередь приводит к изменению количества испаряемого за импульс вещества, что непосредственно влияет на поток атомов, достигающих подложки. Вместе с тем, в рамках ударно-волновой модели Предтеченского–Майорова, увеличение массы испарённого вещества сопровождается ростом скорости ударной волны, что, в свою очередь, может приводить к увеличению кинетической энергии частиц, осаждающихся на подложке [16].

5.3.1. Влияния размера пятна на разлет лазерного факела

Для выяснения того, каким образом изменение площади эффективного пятна влияет на газодинамику разлёта факела и параметры частиц, достигающих подложки, было выполнено прямое статистическое моделирование методом Монте-Карло. Для более наглядного анализа эволюции факела. На рисунке 5.6 приведены соответствующие профили числовой плотности вдоль нормали к поверхности мишени для радиуса пятна $r = 0,1 - 0,2$ мм. Следует отметить, что после некоторого характерного времени (порядка 5 мкс для $r = 0,2$ мм и около 3 мкс для $r = 0,15$ и $0,1$ мм) числовая плотность испарённых атомов становится ниже плотности фонового газа. Несмотря на это, атомы золота продолжают направленное движение к подложке за счёт большей массы и более высокой скорости. Это указывает на то, что лазерный факел проникает и

распространяется внутри кислородной атмосферы без образования чёткой границы между испарённым веществом и слоем ударно-сжатого газа. Подобный режим разлёта объясняет существенное снижение кинетической энергии атомов золота, достигающих подложки, по сравнению с осаждением в вакууме [235].

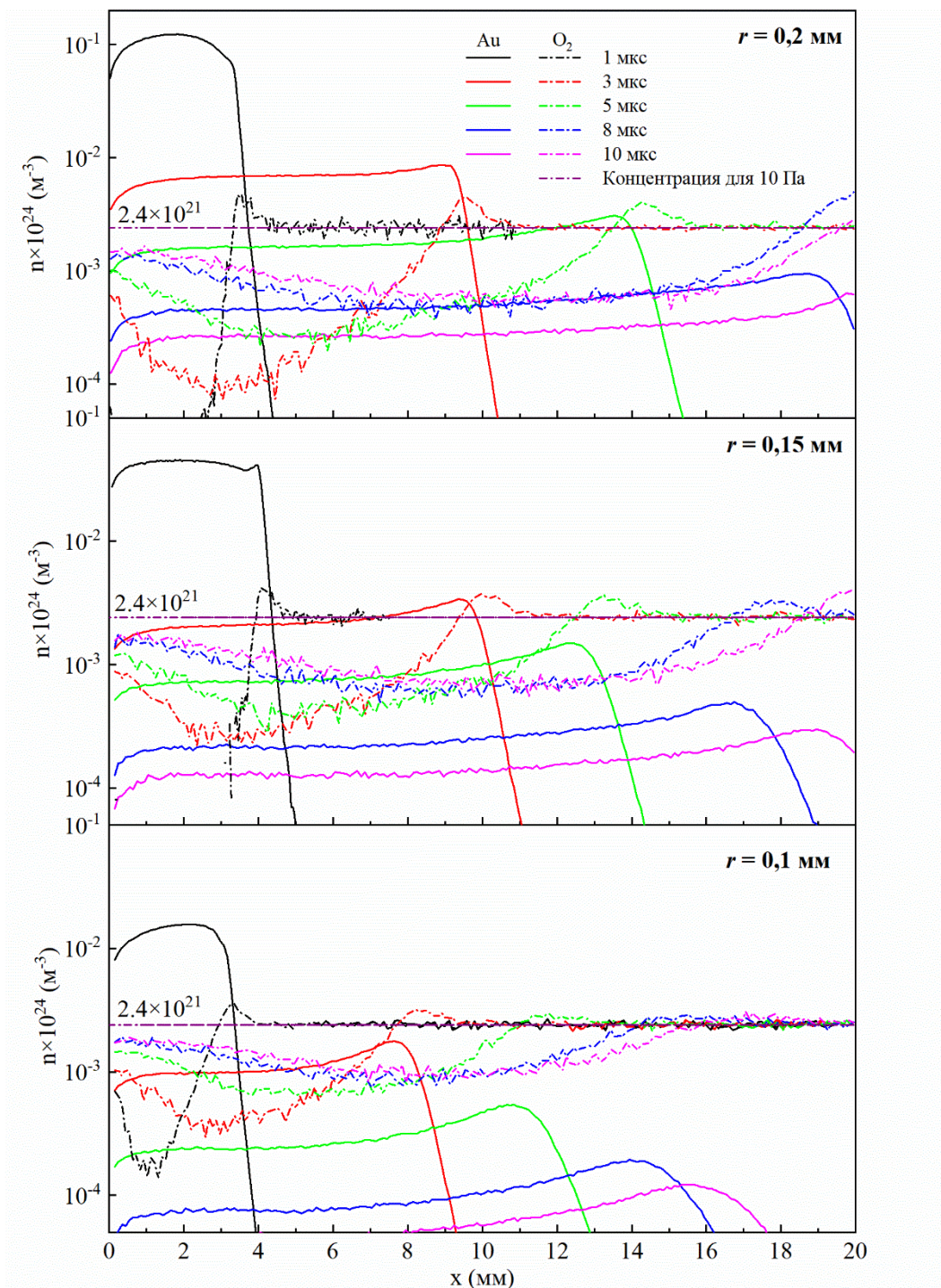


Рисунок 5.6. Распределения числовой плотности n испарённых частиц (Au) и частиц фонового газа (O_2) вдоль нормали к поверхности в различные моменты времени для $r = 0,2$ мм (а), 0,15 (б) и 0,1 мм (в).

На рисунке 5.7 представлены зависимости потока J и средней кинетической энергии E_k атомов золота, достигающих подложки. Полученные данные демонстрируют уменьшение потока J и увеличение времени прихода факела при уменьшении радиуса пятна r . Время прихода определялось как момент, соответствующий максимальному значению потока золота на подложке. Смещение этого момента при меньших значениях r коррелирует со снижением кинетической энергии атомов. Относительно низкие значения E атомов золота при малых r (рисунок 5.7б) обусловлены усиленными потерями энергии при столкновениях с фоновым газом. При уменьшении r лазерный факел обладает меньшей полной энергией и импульсом и, следовательно, распространяется медленнее. Более медленное расширение увеличивает время пролёта атомов золота до подложки и снижает эффективность вытеснения фонового газа вдоль оси распространения факела. В результате атомы золота на пути к подложке сталкиваются с более высокой средней плотностью кислорода, претерпевают большее число столкновений, что подтверждается результатами прямого статистического моделирования Монте-Карло, и, как следствие, теряют большую часть своей кинетической энергии до момента осаждения. Такое поведение также согласуется с ударно-волновой моделью расширения Предтеченского–Майорова [16], для которой оценки были приведены в пункте 5.2.

На рисунке 5.7в показано отношение кинетической энергии к потоку E_k/J для $r = 0,1, 0,15$ и $0,2$ мм. Установлено, что данное отношение уменьшается с увеличением r на протяжении всего процесса осаждения. На вставке к рисунку 5.7в дополнительно показано, что значение E_k/J в момент максимального потока J также уменьшается при увеличении r . Следовательно, согласно выражению 4.2 увеличение площади эффективного пятна $S_{эф}$ должно приводить к уменьшению критического радиуса островков R_c и, как следствие, оказывать влияние на свойства формируемой сверхтонкой пленки золота. Таким образом, результаты прямого статистического моделирования Монте-Карло показывают, что изменение площади эффективного пятна лазерного излучения приводит к систематическому изменению отношения кинетической энергии к потоку атомов, достигающих подложки. В рамках предложенной модели роста это позволяет ожидать изменения морфологии, порога перколяции и функциональных свойств формируемых сверхтонких плёнок. Для экспериментальной проверки данных выводов были проведены исследования плёнок, осаждённых при различных значениях $S_{эф}$.

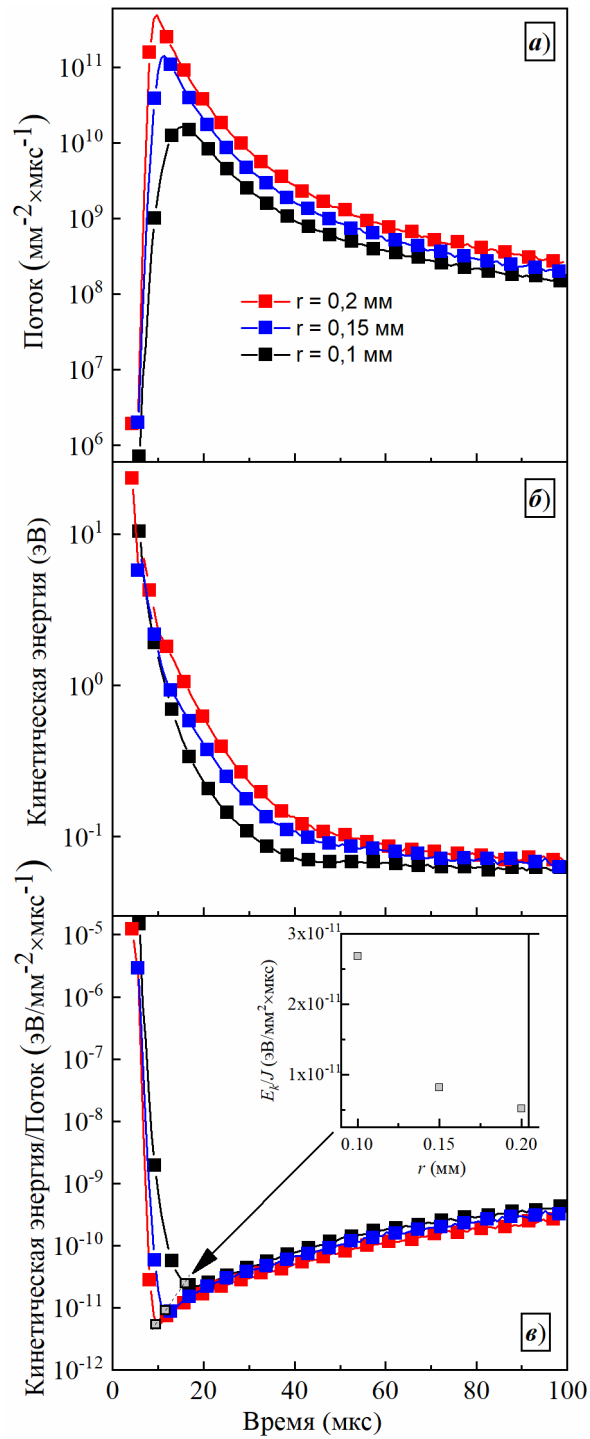


Рисунок 5.7. (а) поток J , (б) кинетическая энергия E_k и (в) отношение энергии к потоку E_k/J для атомов золота, долетающих до подложки, при $r = 0,1$ мм, $0,15$ и $0,2$ мм. На вставке показано, что значение отношения E_k/J в момент максимального потока J также уменьшается с увеличением r .

5.3.2. Влияние размера пятна на морфологию и электрооптические свойства пленок

Для экспериментальной проверки выводов, полученных в результате численного моделирования, были исследованы оптические свойства сверхтонких пленок золота, осадённых

при различных значениях $S_{\text{эф}}$. На рисунке 5.8 представлены спектры оптического пропускания сверхтонких пленок плёнок, осаждённых при различных значениях $S_{\text{эф}}$. В ультрафиолетовой области спектра (около 200 нм) оптический отклик золота в основном определяется связанными электронами и в значительной степени не зависит от морфологии поверхности плёнки [101]. В этой области все образцы демонстрируют практически одинаковые значения пропускания, что указывает на одинаковое количество атомов золота на поверхности, то есть на сопоставимую массовую толщину плёнок. Однако в видимой области спектра наблюдаются различия, поскольку ослабление падающего излучения здесь определяется откликом электронов проводимости. Плёнка, осаждённая при $S_{\text{эф}} = 0,04 \text{ мм}^2$, демонстрирует локальный минимум пропускания в красной области видимого спектра. Такое поведение обусловлено поглощением на локализованных плазмонных резонансах в разрывных островковых золотых плёнках [122,149], что является характерным для золота, осаждённого на стекло и другие диэлектрические подложки [201].

В отличие от этого, образцы, осаждённые при $S_{\text{эф}} = 0,09$ и $0,13 \text{ мм}^2$, не демонстрируют признаков подобного минимума пропускания в красной области спектра, что указывает на формирование непрерывной проводящей золотой плёнки [122]. При этом для обоих образцов минимум пропускания сохраняется в ближней инфракрасной области спектра. Примечательно, что с увеличением $S_{\text{эф}}$ положение этого минимума смещается в сторону больших длин волн. Такое поведение может свидетельствовать о том, что плазмонные эффекты сохраняются, однако повышение непрерывности плёнки и степени покрытия подложки приводит к красному смещению резонанса в инфракрасную область спектра [236,237].

Сравнение с литературными данными показывает, что спектр пропускания сверхтонкой пленки золота, осаждённой при $S_{\text{эф}} = 0,04 \text{ мм}^2$, хорошо согласуется со спектром типичной островковой плёнки золота толщиной 3 нм. В отличие от этого, спектры плёнок, осаждённых при $S_{\text{эф}} = 0,09$ и $0,13 \text{ мм}^2$, существенно отличаются от спектров типичных сверхтонких плёнок золота, описанных ранее в литературе.

Как видно на рисунка 5.8 в ультрафиолетовой области спектра (около 200 нм) пропускание экспериментальных образцов отличается от литературных данных для плёнки толщиной 2,95 нм всего на 2–2,5%. Такое незначительное расхождение прежде всего указывает на то, что реальная толщина всех трёх плёнок действительно близка к 3 нм. Хотя данная спектральная область в основном определяется откликом связанных электронов и, как правило, считается малочувствительной к морфологии плёнки [101], небольшие вариации всё же могут возникать вследствие тонких различий в структуре поверхности или эффективной толщине. На вставке к рисунку 5.8 представлено характерное распределение толщины сверхтонкой плёнки

золота толщиной 3 нм на кварцевой подложке, что подтверждает её однородность в пределах области осаждения.

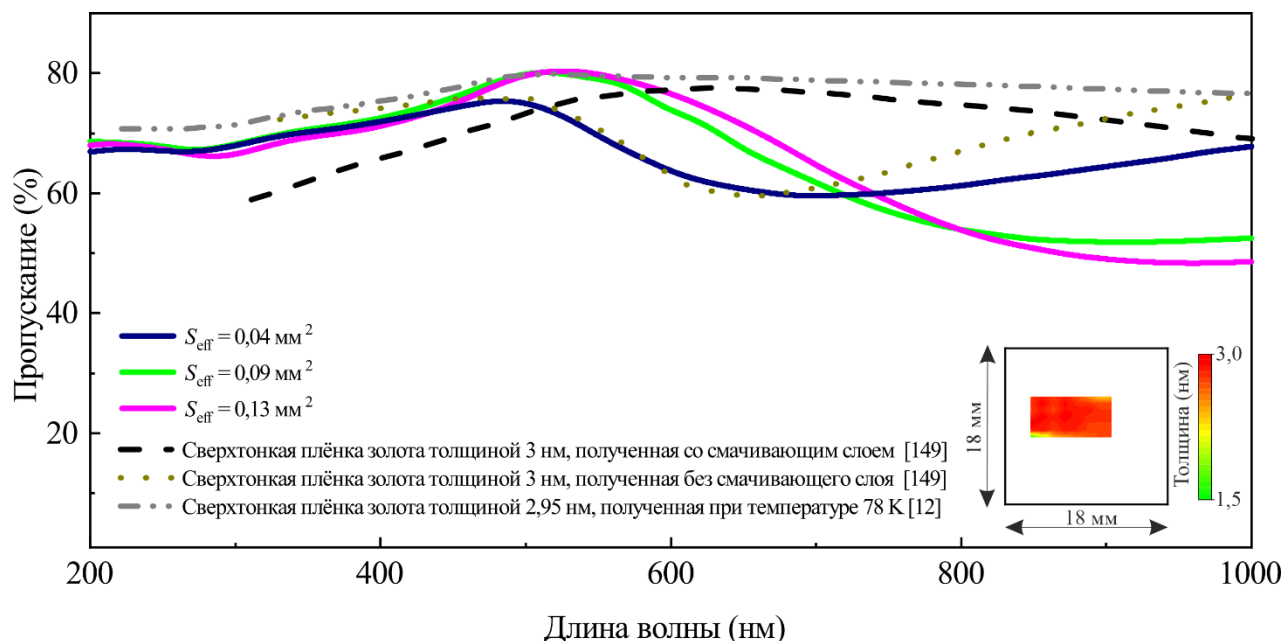


Рисунок 5.8. Спектры пропускания сверхтонких пленок золота. На вставке показана типичная карта распределения толщины сверхтонкой плёнки золота толщиной 3 нм на кварцевой подложке.

СЭМ-изображения, представленные на рисунках 5.9а–5.9в, демонстрируют наличие разрывов во всех образцах. Плёнка, осаждённая при $S_{\text{эф}} = 0,04 \text{ мм}^2$, демонстрирует отчётливо выраженную островковую морфологию, тогда как плёнки, полученные при $S_{\text{эф}} = 0,09$ и $0,13 \text{ мм}^2$, имеют квазинепрерывную структуру. Эти морфологические наблюдения подтверждаются результатами вольт-амперных измерений, приведёнными на вставках к рисункам 5.9а–5.9в. Плёнка, осаждённая при $S_{\text{эф}} = 0,04 \text{ мм}^2$, обладает высоким сопротивлением порядка 600 кОм, что подтверждает островковую морфологию пленки. В то же время сопротивления плёнок, осаждённых при $S_{\text{эф}} = 0,09$ и $0,13 \text{ мм}^2$, составляют 600 и 300 Ом соответственно. Такое снижение сопротивления более чем на три порядка величины свидетельствует о формировании проводящих путей, состоящих из частично сросшихся островков золота.

Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии для тех же плёнок (рисунок 5.9г–5.9е), дополнительно подтверждают данный анализ. Как показано на рисунке 5.9г, плёнка, осаждённая при $S_{\text{эф}} = 0,04 \text{ мм}^2$, состоит из хорошо разделённых островков со средним радиусом 9,8 нм. Напротив, плёнки, осаждённые при $S_{\text{эф}} = 0,09$ и $0,13 \text{ мм}^2$, сформированы более мелкими, взаимосвязанными островками со средними радиусами 8,5 и 6,9 нм соответственно (рисунок 5.10). Сводное сравнение всех параметров полученных сверхтонких плёнок золота приведено в таблице 5.1.

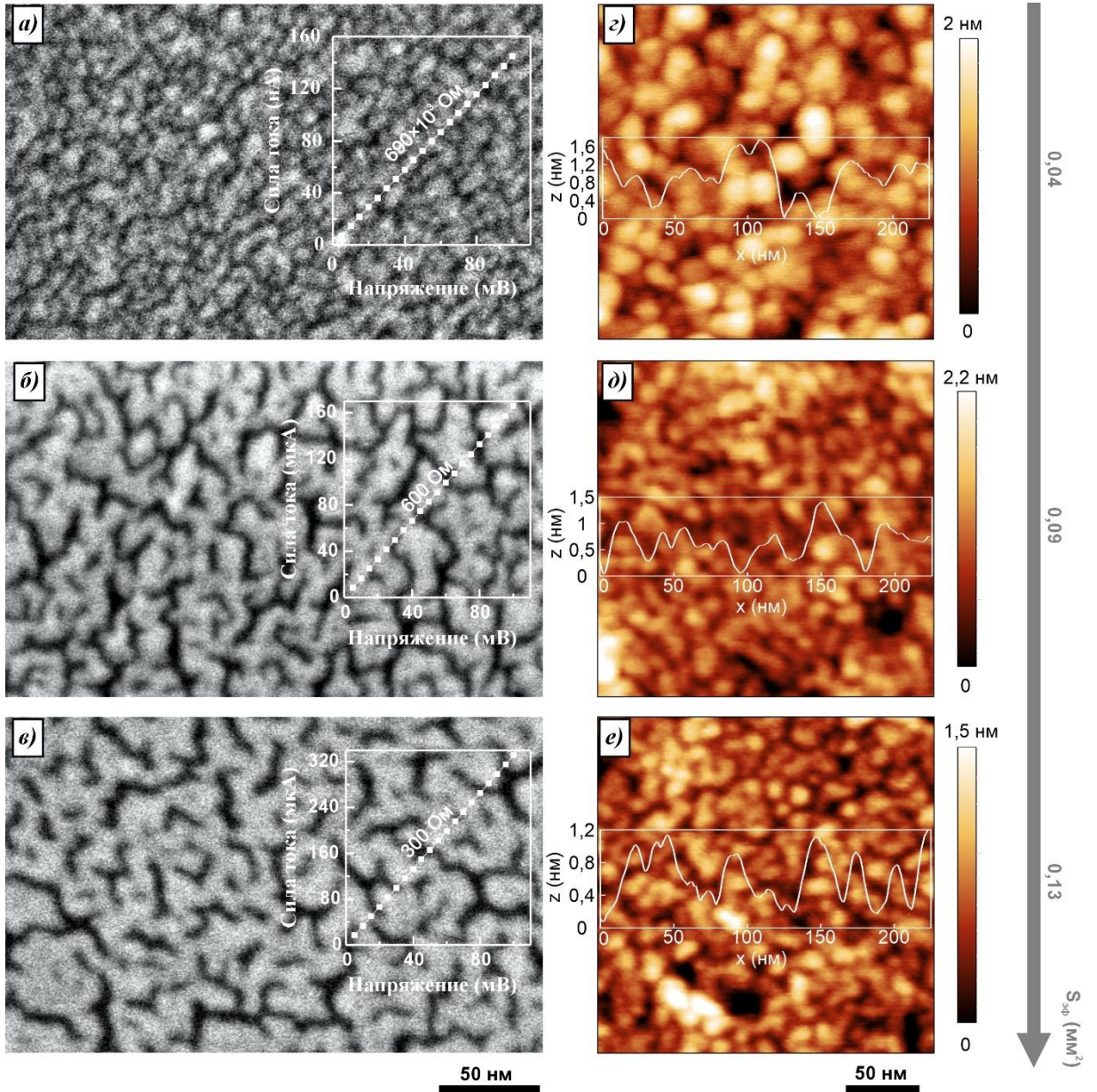


Рисунок 5.9. (а)–(в) СЭМ-изображения ($270 \times 170 \text{ nm}^2$) поверхностей сверхтонких плёнок золота. (г)–(е) АСМ-изображения ($250 \times 250 \text{ nm}^2$), демонстрирующие морфологию сверхтонких плёнок золота. На вставках к (а)–(в) приведены вольт-амперные характеристики плёнок, тогда как на вставках к (г)–(е) показаны профили высоты сверхтонких пленок золота. (а, г) $S_{\phi f} = 0,04 \text{ mm}^2$, (б, д) $S_{\phi f} = 0,09 \text{ mm}^2$, (в, е) $S_{\phi f} = 0,13 \text{ mm}^2$.

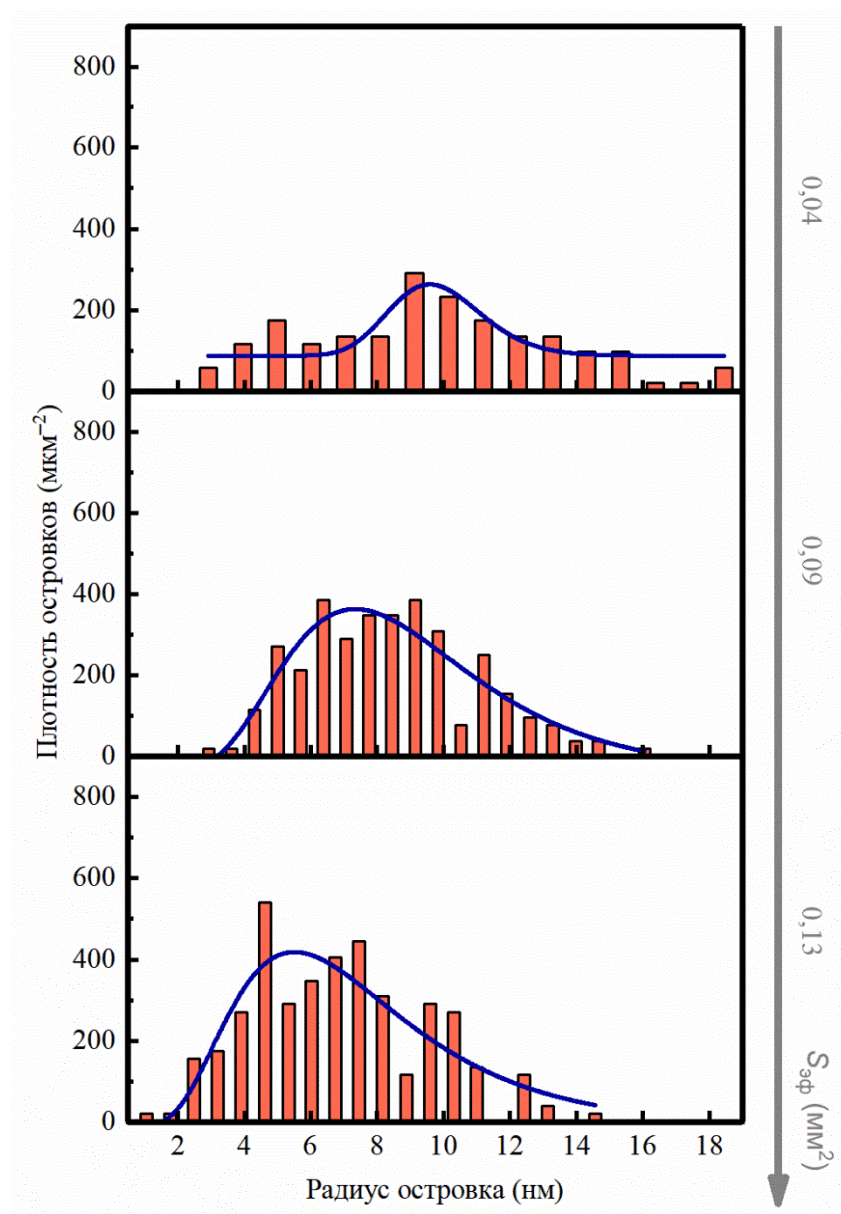


Рисунок 5.10. Влияние $S_{эф}$ на распределение размеров островков золота. Синяя кривая соответствует аппроксимации логнормальным распределением.

Таблица 5.1. Сравнение параметров сверхтонких пленок золота, осаждённых при различных значениях $S_{эф}$.

$S_{эф}$ (мм ²)	Среднее пропускание в видимой области (%)	Сопротивление (Ом)	Средний радиус островка (нм)
0.04	66	600×10^3	9.8 ± 3.7
0.09	70	600	8.5 ± 2.4
0.13	72	300	6.9 ± 2.6

Согласно выражению (4.2), наибольший критический радиус островков, определяющий порог перколяции, ожидается в том случае, когда отношение кинетической энергии к потоку атомов золота, достигающих подложки, является максимальным. Численные расчёты подтвердили, что это отношение действительно принимает наибольшее значение при наименьшей площади лазерного пятна. По мере увеличения $S_{эф}$ как поток атомов, так и их

кинетическая энергия возрастают, однако не пропорционально друг другу, что приводит к снижению отношения кинетической энергии к потоку и, согласно модели, к уменьшению критического размера островков. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с предложенной моделью роста (пункт 4.4) и результатами прямого статистического моделирования Монте-Карло (пункт 5.3.1). Данные АСМ подтверждают данную тенденцию: наибольший средний размер островков наблюдается для плёнки, осаждённой при минимальном значении $S_{эф} = 0,04 \text{ мм}^2$, и уменьшается с ростом $S_{эф}$.

Как показано на рисунке 5.10, гистограммы распределения радиусов островков, полученные по данным АСМ, хорошо аппроксимируются логнормальной функцией. Рост золотых островков определяется стохастическими процессами диффузии и захвата адатомов на поверхности подложки. Согласно модели времени пребывания [238,239], перенос частиц за счёт диффузии и дрейфа приводит к логнормальному распределению времен пребывания; поскольку радиус островка увеличивается приблизительно линейно с эффективным временем роста, распределение размеров островков также подчиняется логнормальному закону. В используемой геометрии наносекундного лазерного осаждения изменение $S_{эф}$ приводит к изменению отношения E_k/J на поверхности подложки и, как следствие, критического радиуса островков R_c . Уменьшение R_c способствует стабилизации более мелких зародышей, что естественным образом смещает медиану логнормального распределения размеров в сторону меньших радиусов при сохранении его статистической формы. Такая интерпретация согласуется с экспериментально наблюдаемой тенденцией уменьшения среднего размера островков с ростом $S_{эф}$.

Следует отметить, что средний радиус островков, измеренный методом АСМ для плёнки, осаждённой при $S_{эф} = 0,04 \text{ мм}^2$, меньше критического радиуса. Напротив, плёнки, полученные при $S_{эф} = 0,09$ и $0,13 \text{ мм}^2$, уже преодолели порог перколяции, что означает, что критический размер островков меньше наблюдаемого среднего радиуса. Это дополнительно подтверждается результатами вольт-амперных измерений: сопротивление уменьшается с 600 кОм (при $S_{эф} = 0,04 \text{ мм}^2$) до 600 Ом и 300 Ом при $S_{эф} = 0,09$ и $0,13 \text{ мм}^2$ соответственно. Такое резкое снижение сопротивления более чем на три порядка величины свидетельствует о формировании проводящих путей, состоящих из частично сросшихся островков. Спектры оптического пропускания также согласуются с данной интерпретацией. Для наиболее разрывной плёнки ($S_{эф} = 0,04 \text{ мм}^2$) минимум пропускания обусловлен локализованными поверхностными плазмонными резонансами отдельных островков, которые, как правило, располагаются в видимой области спектра. По мере увеличения $S_{эф}$ и слияния островков непрерывность плёнки возрастает, а выраженные признаки локализованных плазмонных резонансов подавляются. Выше порога межзонного поглощения золота ($\sim 2,4 \text{ эВ}$, $\sim 520 \text{ нм}$) локализованные резонансы

исчезают, и плазмонный отклик постепенно переходит к коллективным возбуждениям. Квазинепрерывные сверхтонкие плёнки золота способны поддерживать поверхностные плазмон-поляритоны, которые возбуждаются при меньших энергиях в ближней инфракрасной области. Этот переход от локализованных к распространяющимся модам объясняет наблюдаемое красное смещение минимума пропускания с увеличением $S_{\text{эф}}$ и подтверждает, что плазмонные эффекты сохраняются, однако их спектральное проявление существенно зависит от непрерывности и морфологии плёнки [129].

Важно подчеркнуть, что представленный анализ, основанный на газодинамическом расширении лазерно-индуцированного факела и отношении кинетической энергии к потоку частиц, предлагает новый взгляд на влияние площади лазерного пятна на рост сверхтонких плёнок. Несмотря на то, что влияние плотности энергии лазерного излучения широко изучено, явная роль $S_{\text{эф}}$ как управляющего параметра в наносекундном лазерном осаждении до настоящего времени остаётся в значительной степени недооценённой. Анализ литературных данных [15,39,40,44,240–268] показывает, что большинство работ рассматривает плотность энергии лазерного излучения как доминирующий фактор, тогда как исследования влияния размера лазерного пятна в основном сосредоточены на макроскопическом распределении материала на подложке, а не на ранних стадиях роста, наномасштабной морфологии или пороге перколяции. Ранние исследования эволюции плазменного факела — от формирования слоя Кнудсена через адиабатическое расширение до взаимодействия с подложкой — показали, что наибольшие скорости расширения реализуются в направлениях с наименьшими линейными размерами пятна, и наоборот [247,259]. Это объясняет усиление направленности факела вперёд при увеличении размеров пятна и эффект «переворота», наблюдаемый для асимметричных пятен [15,247,259,261–263], что согласуется с различными моделями [240,242,260]. Singh подчёркивал, что размер облучаемого пятна является ключевым параметром, определяющим пространственное распределение толщины плёнки [245]. Для пятен размером до ~ 100 мкм факел имеет сферическую форму; в диапазоне от 100 мкм до нескольких миллиметров форма факела изменяется; а при размерах порядка ~ 8 мм он становится одномерным, с угловыми распределениями от $\cos^{2.5}\theta$ and $\cos^{12}\theta$. Эти выводы были подтверждены Harilal с использованием скоростной фотосъёмки [268]. Существует консенсус, что при постоянном флюенсе увеличение размера пятна приводит к более направленному вперёд потоку материала [242,244,260]. Используя трёхмерную скоростную фотосъёмку, Mele и соавт. показали, что при абляции меди (248 нм, 12 Дж/см²) увеличение линейного размера прямоугольного пятна приводит к росту показателя n в аппроксимации $\cos^n\theta$, что подтверждает формирование более коллимированного факела [247]. Naverkamp и соавт. продемонстрировали, что даже незначительные изменения

площади пятна вызывают заметные эффекты, особенно при высоких плотностях энергии лазерного излучения [264]. При постоянной энергии импульса уменьшение размера пятна (и, соответственно, увеличение плотности энергии лазерного излучения) приводит к расширению факела и снижению максимального ионного потока [265]. Согласно Tuunina и соавт., форма пятна остаётся важной, однако для площадей порядка мм^2 влияние размера становится несущественным [266]. Weaver и Lewis показали, что изменение размера пятна является более эффективным способом управления распределением толщины плёнки, чем изменение плотности энергии лазерного излучения [248], однако не рассматривали влияние на порог перколяции.

Таким образом, представленная работа является первой, в которой данное понимание используется для управления порогом перколяции в сверхтонких металлических плёнках. Показано, что $S_{\text{эф}}$ модулирует отношение энергии к потоку частиц на поверхности подложки, что определяет критический размер островков и, в конечном итоге, момент возникновения проводимости в перколяционных плёнках.

5.4. Заключение к главе 5

1. Показано, что газодинамика разлёта лазерно-индуцированного факела в разреженной атмосфере определяет параметры потока осаждаемых частиц (среднюю кинетическую энергию E_k и поток) и тем самым задаёт условия формирования морфологии сверхтонких плёнок золота. Установлено, что ключевым интегральным параметром, связывающим перенос вещества в газовой фазе с механизмами роста на подложке, является отношение E_k/J , непосредственно определяющее критический размер островков и порог перколяции в рамках модели, предложенной в разделе 4.4.

2. Проведено прямое статистическое моделирование методом Монте-Карло динамики разлёта факела в диапазоне давлений фонового кислорода 0,1–100 Па и выделены три газодинамических режима переноса: квазибаллистический (0,1–1 Па), переходный (3–30 Па) и диффузионный (50–100 Па). Показано, что с ростом давления возрастает число столкновений и снижается E_k , а временная структура потока J трансформируется от кратковременного раннего импульса к задержанному квазиplateобразному поступлению. Установлено, что зависимость E_k/J от давления носит выражено немонотонный характер с минимальным значением при 10 Па, что соответствует условиям формирования сплошных проводящих сверхтонких плёнок.

3. Показано, что масса фонового газа влияет на параметры переноса даже при одинаковом давлении за счёт различий в угловом рассеянии частиц при упругих столкновениях.

На примере сравнения O_2 и Ar при 10 Па установлено, что в кислороде реализуется более высокий осевой поток J на ранней стадии разлёта и меньшее минимальное значение E_k/J (порядка 10–15% относительно Ar), что согласуется с уменьшением порога перколяции и более высокой электропроводностью плёнок, осаждённых в кислороде. различие потоков объясняется более широким угловым распределением атомов золота в аргоне вследствие большей массы рассеивающих частиц.

4. установлено, что увеличение расстояния мишень–подложка (20→35→50 мм) приводит к росту числа столкновений, снижению E_k и более сильному падению потока J вследствие рассеяния и потерь частиц, что в итоге вызывает рост E_k/J . Показано, что уменьшение расстояния до 20 мм обеспечивает минимальные значения E_k/J и способствует формированию квазинепрерывных сверхтонких проводящих плёнок, что подтверждается спектрами пропускания.

5. В рамках ударно-волновой модели разлёта лазерного факела получены оценки для энергии E_k и потока J , воспроизводящие рост E_k/J с увеличением расстояния мишень–подложка и согласующиеся по порядку величины с расчётами методом Монте-Карло и экспериментом для фонового газа O_2 и Ar.

6. Показано, что площадь эффективного лазерного пятна является самостоятельным управляющим параметром наносекундного лазерного осаждения, определяющим соотношение энергии и потока осаждаемых частиц. По данным расчетов методом Монте-Карло установлено, что увеличение площади приводит к систематическому снижению E_k/J , что согласно модели роста соответствует уменьшению критического размера островков. Экспериментально подтверждено, что при увеличении площади с $0,04 \text{ мм}^2$ до $0,13 \text{ мм}^2$ уменьшается средний радиус островков с 9.8 нм до 6.9 нм, а сопротивление плёнок падает на несколько порядков, что свидетельствует о достижении/превышении порога перколяции и формировании проводящих путей.

Заключение

- Проведено исследование динамика разлета облака продуктов лазерного испарения на основе прямого статистического моделирования методом Монте-Карло. Показано, что с ростом давления возрастает число столкновений и снижается кинетическая энергия E_k , а поток частиц J трансформируется от короткого импульса к платообразному режиму поступления. Установлено, что зависимость E_k/J от давления имеет немонотонный характер с ярко выраженным минимумом.
- Установлено, что зависимость морфологии сверхтонких золотых плёнок от фонового давления носит немонотонный характер и связана со сменой газодинамических режимов — от режима свободного разлета факела (0,1-1 Па) к диффузионному (50-100 Па), при которых наблюдается островковая морфология осаждаемой пленки, через переходный режим, в котором при давлении 10 Па формируется сплошная проводящая пленка.
- Показано, что площадь лазерного пятна является самостоятельным управляющим параметром наносекундного лазерного осаждения, определяющим соотношение кинетической энергии E_k и потока J осаждаемых частиц. Показано, что увеличение площади приводит к снижению отношения E_k/J , что согласуется с наблюдаемым переходом от островковой морфологии к квазинепрерывной структуре плёнки.
- Предложен механизм формирования сверхтонких плёнок золота при наносекундном лазерном осаждении, в рамках которого порог перколяции плёнок определяется отношением кинетической энергии осаждаемых частиц E_k к их потоку J , которое формируется на стадии газодинамического разлета факела.
- Впервые методом наносекундного лазерного осаждения получены сплошные проводящие плёнки золота толщиной 3 нм при комнатной температуре без применения смачивающих слоев.

Список сокращений

- E_k — средняя кинетическая энергия частиц, достигающих поверхности подложки
- J — поток осаждаемых частиц на поверхность подложки
- E_k/J — газодинамический параметр, характеризующий соотношение кинетической энергии частиц и их потока
- λ — длина волны лазерного излучения
- τ — длительность лазерного импульса
- f — частота следования лазерных импульсов
- F — плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени
- $S_{\text{эф}}$ — эффективная площадь лазерного пятна на поверхности мишени
- L — расстояние между мишенью и подложкой
- p — давление фонового газа
- T — температура
- m — атомная масса частицы
- v — скорость частицы
- k_B — постоянная Больцмана
- t — время
- n — концентрация частиц
- θ — угол разлёта частиц относительно нормали к поверхности мишени
- D_s — коэффициент поверхностной диффузии адатомов
- h — толщина плёнки
- d — характерный размер островков или кластеров
- R — радиус островка или кластера
- N — число частиц или импульсов (в зависимости от контекста)
- x — кислородная нестехиометрия в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
- FoM — показатель качества (figure of merit)
- R_s — поверхностное сопротивление
- T_{550} — оптическое пропускание при длине волны 550 нм
- d_{LJ} — эффективный диаметр столкновения в потенциале Леннарда–Джонса
- ε — глубина потенциальной ямы потенциала Леннарда–Джонса
- V_m — молярный объём вещества
- N_A — число Авогадро
- T_m — температура плавления
- N_{cell} — число модельных частиц в ячейке

F_N — число реальных частиц, представляемых одной модельной частицей

σ — полное сечение столкновения

c_r — относительная скорость двух молекул

V_C — объём ячейки

φ — краевой угол

ΔT_z — температурная разность через толщину плёнки

$\tau_{\text{коал}}$ — характерное время коалесценции островков

R_c — критический размер островков

YBCO — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, иттрий-барий-медный купрат

ITO — оксид индия-олова

АСМ — атомно-силовая микроскопия

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

Nd:YAG — иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом

KrF — криптон-фторидный эксимерный лазер

ArF — аргон-фторидный эксимерный лазер

XeCl — ксенон-хлоридный эксимерный лазер

Публикации по теме диссертации

1. **Kolosovsky D.A.**, Zalyalov T.M., Ponomarev S.A., Zhivodkov Yu.A., Shukhov Yu.G., Morozov A.A., Starinskiy S.V. Controlling the percolation threshold in adhesion-layer-free room-temperature nanosecond pulsed laser deposition of ultrathin gold films // *Applied Surface Science*. – 2026. – Vol. 719, Article No. – 165049.
2. **Kolosovsky D.A.**, Zalyalov T.M., Ponomarev S.A., Miskiv N.B., Morozov A.A., Shukhov Yu.G., Shevlyagin A.V., Kuchmizhak A.A., Starinskiy S.V. Adhesion layer free room-temperature pulsed laser deposition of ultrathin Au films // *Applied Surface Science*. – 2025. – Vol. 698, Article No. – 163077.
3. **Колосовский Д.А.**, Пономарев С.А., Живодков Ю.А., Голяшов В.А., Егиян С.Р., Старинский С.В. Датчик теплового потока на основе тонкой плёнки YBCO // *Автометрия*. – 2025. – Т. 61, № 6. – С. 33–42.
4. **Колосовский Д.А.**, Старинский С.В. Полупрозрачный нагреватель на основе тонких плёнок золота // *Автометрия*. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 26–37.
5. Патент № 2855835 Российская Федерация, МПК C23C 14/18, C23C 14/28, C23C 14/56. Устройство для создания полупрозрачного нагревателя на основе тонких плёнок благородных металлов методом импульсной лазерной абляции: заявл. 27.02.2025, опубл. 03.02.2026/**Колосовский Д.А.**, Старинский С.В., Миськив Н.Б. – URL: https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2855835&TypeFile=html.

Список литературы

1. Zhang X., Ding S., Tang Z., Yao Z., Zhang T., Xiang C., Qian L. Nanostructured materials for next-generation display technology // *Nature Reviews Electrical Engineering*. – 2025. – Vol. 2. – P. 263–276.
2. Abdullah Md., Hosain Md.M., Hassan Parvez M.M., Haque Motayed M.S. Prospects and challenges of thin film coating materials and their applications // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2025. – Vol. 175. – Article No. 114117.
3. Tavger B.A., Demikhovskii V.Ya. Quantum size effects in semiconducting and semimetallic films // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 1968. – Vol. 96. – P. 61–86.
4. Das S., Sebastian A., Pop E., McClellan C.J., Franklin A.D., Grasser T., Knobloch T., Illarionov Y., Penumatcha A.V., Appenzeller J., Chen Z., Zhu W., Asselberghs I., Li L.-J., Avci U.E., Bhat N., Anthopoulos T.D., Singh R. Transistors based on two-dimensional materials for future integrated circuits // *Nature Electronics*. – 2021. – Vol. 4. – No. 11. – P. 786–799.
5. Tsai H.-S., Shi Z., Li J., Lin C.-T. Transition metal nitride thin films used as the electrodes for lithium-ion batteries and supercapacitors // *Journal of Energy Storage*. – 2024. – Vol. 103. – Article No. 114356.
6. Gu S., Ullah S., Khan F., Wang X., Liu P., Yang S., Chen Y. Recent advances and perspectives on Sb₂S₃ thin-film solar cells // *Materials Today Sustainability*. – 2024. – Vol. 28. – Article No. 101019.
7. Khan W.A., Kazi S.N., Chowdhury Z.Z., Zubir M.N. Mohd, Wong Y.H., Shaikh K., Nawaz R., Hasnain S.U. Carbon nanomaterials in coatings: A review focusing thin film photovoltaic solar cells // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2025. – Vol. 185. – Article No. 108929.
8. Sun L., Yuan G., Gao L., Yang J., Chhowalla M., Gharahcheshmeh M.H., Gleason K.K., Choi Y.S., Hong B.H., Liu Z. Chemical vapour deposition // *Nature Reviews Methods Primers*. – 2021. – Vol. 1. – Article No. 5.
9. Rockett A. *The Materials Science of Semiconductors*:– New York : Springer-Verlag US, 2008. – XVIII, 622 p
10. Brahlek M., Sen Gupta A., Lapano J., Roth J., Zhang H., Zhang L., Haislmaier R., Engel-Herbert R. Frontiers in the growth of complex oxide thin films: Past, present, and future of hybrid MBE // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – No. 9. – Article No. 1702772.
11. Chaudhari M.N. Thin film deposition methods: A critical review // *International Journal of Research in Applied Science and Engineering Technology*. – 2021. – Vol. 9. – P. 5215–5232.

12. Lemasters R., Zhang C., Manjare M., Zhu W., Song J., Urazhdin S., Lezec H.J., Agrawal A., Harutyunyan H. Ultrathin wetting layer-free plasmonic gold films // *ACS Photonics*. – 2019. – Vol. 6. – P. 2600–2606.
13. Mattox D.M. *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2004. – 150 p.
14. Schoolar R.B., Zemel J.N. Preparation of single-crystal films of PbS // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – Vol. 35. – P. 1848–1851.
15. Shepelin N.A., Tehrani Z.P., Ohannessian N., Schneider C.W., Pergolesi D., Lippert T. A practical guide to pulsed laser deposition // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – Vol. 52. – P. 2294–2321.
16. Predteceensky M.R., Mayorov A.P. Expansion of laser plasma in oxygen at laser deposition of HTSC films: theoretical model // *Applied Superconductivity*. – 1993. – Vol. 1. – P. 2011–2017.
17. Tang Y., Zhu Y., Ma X., Hong Z., Wang Y., Wang W., Xu Y., Liu Y., Wu B., Chen L., Huang C., Chen L., Chen Z., Wu H., Pennycook S.J. A coherently strained monoclinic [111]PbTiO₃ film exhibiting zero Poisson's ratio state // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29. – No. 35. – Article No. 1901687.
18. Miyakawa M., Hiramatsu H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Fabrication and electron transport properties of epitaxial films of electron-doped 12CaO·7Al₂O₃ and 12SrO·7Al₂O₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol. 183. – P. 385–391.
19. Schou J. *Laser beam–solid interactions: Fundamental aspects* // *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. – Amsterdam :Elsevier, 2006. – P. 35–66.
20. Amoroso S. Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets // *Applied Physics A*. – 1999. – Vol. 69. – P. 323–332.
21. Gamaly E.G., Rode A.V., Luther-Davies B., Tikhonchuk V.T. Ablation of solids by femtosecond lasers: ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics // *Physics of Plasmas*. – 2002. – Vol. 9. – P. 949–957.
22. Haglund R.F. *Mechanisms of laser-induced desorption and ablation* // *Laser Ablation and Desorption*. – San Diego : Academic Press, 1997. – P. 15–138.
23. Fähler S., Störmer M., Krebs H.-U. Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals // *Applied Surface Science*. – 1997. – Vol. 109–110. – P. 433–436.
24. Krebs H.-U., Weisheit M., Faupel J., Süske E., Scharf T., Fuhse C., Störmer M., Sturm K., Seibt M., Kijewski H., Nelke D., Panchenko E., Buback M. Pulsed laser deposition (PLD): a versatile thin film technique // *Thin Films and Nanostructures*. – 2003. – Vol. 24. – P. 505–518.

25. Brandenburg J., Neu V., Wendrock H., Holzapfel B., Krebs H.-U., Fähler S. Pulsed laser deposition of metals: consequences of the energy distribution within the laser spot on film growth // *Applied Physics A*. – 2004. – Vol. 79. – P. 1005–1007.
26. Scharf T., Faupel J., Sturm K., Krebs H.-U. Intrinsic stress evolution in laser deposited thin films // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94. – P. 4273–4278.
27. Haglund R.F. Microscopic and mesoscopic aspects of laser-induced desorption and ablation // *Applied Surface Science*. – 1996. – Vol. 96–98. – P. 1–13.
28. Bulgakova O.A., Bulgakova N.M., Zhukov V.P. A model of nanosecond laser ablation of compound semiconductors accounting for non-congruent vaporization // *Applied Physics A*. – 2010. – Vol. 101. – P. 53–59.
29. Bonse J., Wrobel J.M., Krüger J., Kautek W. Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air // *Applied Physics A*. – 2001. – Vol. 72. – P. 89–94.
30. Ojeda-G-P A., Schneider C.W., Döbeli M., Lippert T., Wokaun A. Plasma plume dynamics, rebound, and recoating of the ablation target in pulsed laser deposition // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 121. – Article No. 095301.
31. Kaganov M.I., Lifshitz I.M., Tanatarov L.V. Relaxation between electrons and the crystalline lattice // *Soviet Physics JETP*. – 1957. – Vol. 4. – P. 173–178.
32. Amoruso S., Armenante M., Berardi V., Bruzzese R., Velotta R., Wang X. High fluence visible and ultraviolet laser ablation of metallic targets // *Applied Surface Science*. – 1998. – Vol. 127–129. – P. 1017–1022.
33. Вейко В.П., Конов В.И. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: силовая оптика : монография. – Москва : Физматлит, 2008. – 308 с.
34. Schoenlein R.W., Lin W.Z., Fujimoto J.G., Eesley G.L. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol. 58. – P. 1680–1683.
35. Willmott P.R., Huber J.R. Pulsed laser vaporization and deposition // *Reviews of Modern Physics*. – 2000. – Vol. 72. – P. 315–328.
36. Gamaly E.G. The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities // *Physics Reports*. – 2011. – Vol. 508. – P. 91–243.
37. Rosenfeld A., Lorenz M., Stoian R., Ashkenasi D. Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation // *Applied Physics A*. – 1999. – Vol. 69. – P. S373–S376.
38. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. – New York : John Wiley & Sons, 1994.

39. Thestrup B., Toftmann B., Schou J., Doggett B., Lunney J.G. Ion dynamics in laser ablation plumes from selected metals at 355 nm // *Applied Surface Science*. – 2002. – Vol. 197–198. – P. 175–180.
40. Venkatesan T., Wu X.D., Inam A., Wachtman J.B. Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high-Tc superconducting films // *Applied Physics Letters*. – 1988. – Vol. 52. – P. 1193–1195.
41. Lunney J.G., Jordan R. Pulsed laser ablation of metals // *Applied Surface Science*. – 1998. – Vol. 127–129. – P. 941–946.
42. Schou J. Fundamentals of laser-assisted fabrication of inorganic and organic films // *Thin Films and Nanostructures*. – 2008. – Vol. 37. – P. 241–256.
43. Amoruso S., Schou J., Lunney J.G. Influence of the atomic mass of the background gas on laser ablation plume propagation // *Applied Physics A*. – 2008. – Vol. 92. – P. 907–911.
44. Singh R.K., Narayan J. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 41. – P. 8843–8859.
45. Arnold C.B., Aziz M.J. Stoichiometry issues in pulsed-laser deposition of alloys grown from multicomponent targets // *Applied Physics A*. – 1999. – Vol. 69. – P. S23–S27.
46. Urbassek H.M., Sibold D. Gas-phase segregation effects in pulsed laser desorption from binary targets // *Physical Review Letters*. – 1993. – Vol. 70. – P. 1886–1889.
47. Schou J., Amoruso S., Lunney J.G. Plume dynamics // *Thin Films and Nanostructures*. – 2007. – Vol. 36. – P. 67–95.
48. Anisimov S.I., Bäuerle D., Luk'yanchuk B.S. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – P. 12076–12081.
49. Singh R.K., Narayan J. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 41. – P. 8843–8859.
50. Amoruso S., Sambri A., Wang X. Propagation dynamics of a LaMnO₃ laser ablation plume in an oxygen atmosphere // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100. – Article No. 013302.
51. Arnold N., Gruber J., Heitz J. Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model // *Applied Physics A*. – 1999. – Vol. 69. – P. 7–12.
52. Amoruso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R., Vitiello M., Wang X. Dynamics of laser-ablated MgB₂ plasma expanding in argon probed by optical emission spectroscopy // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67. – Article No. 224503.

53. Amoruso S., Toftmann B., Schou J. Thermalization of a UV laser ablation plume in a background gas: from a directed to a diffusion-like flow // *Physical Review E*. – 2004. – Vol. 69. – Article No. 056403.
54. Le H.C., Zeitoun D.E., Parisse J.D., Sentis M., Marine W. Modeling of gas dynamics for a laser-generated plasma: propagation into low-pressure gases // *Physical Review E*. – 2000. – Vol. 62. – P. 4152–4161.
55. Nakata Y., Kumuduni W.K.A., Okada T., Maeda M. Plume–substrate interaction in pulsed-laser deposition of high-temperature superconducting thin films // *Applied Physics Letters*. – 1994. – Vol. 64. – P. 2599–2601.
56. Nakata Y., Kaibara H., Okada T., Maeda M. Two-dimensional laser-induced fluorescence imaging of a pulsed-laser deposition process of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 80. – P. 2458–2466.
57. Strikovski M., Miller J.H. Pulsed laser deposition of oxides: why the optimum rate is about 1 Å per pulse // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73. – P. 1733–1735.
58. Amoruso S., Toftmann B., Schou J. Broadening and attenuation of UV laser ablation plumes in background gases // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 248. – P. 323–328.
59. Warrender J.M., Aziz M.J. Effect of deposition rate on morphology evolution of metal-on-insulator films grown by pulsed laser deposition // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – Article No. 045414.
60. Wood R.F., Chen K.R., Leboeuf J.N., Poretzky A.A., Geohegan D.B. Dynamics of plume propagation and splitting during pulsed-laser ablation // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79. – P. 1571–1574.
61. Gonzalo J., Afonso C.N., Perrière J. Influence of laser energy density on the plasma expansion dynamics and film stoichiometry during laser ablation of BiSrCaCuO // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 79. – P. 8042–8046.
62. Itina T.E. Stoichiometry distribution of thin films deposited by laser ablation: Monte Carlo simulation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2001. – Vol. 180. – P. 112–116.
63. Itina T.E., Marine W., Autric M. Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gas // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 82. – P. 3536–3542.
64. Thestrup B., Toftmann B., Schou J., Doggett B., Lunney J.G. A comparison of the laser plume from Cu and YBCO studied with ion probes // *Applied Surface Science*. – 2003. – Vol. 208–209. – P. 33–38.

65. Ojeda-G-P A., Döbeli M., Lippert T. Influence of plume properties on thin film composition in pulsed laser deposition // *Advanced Materials Interfaces*. – 2018. – Vol. 5. – No. 18. – Article No. 1800040.
66. Gupta A. Gas-phase oxidation chemistry during pulsed laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 73. – P. 7877–7886.
67. Maffini A., Pazzaglia A., Dellasega D., Russo V., Passoni M. Growth dynamics of pulsed laser deposited nanofoams // *Physical Review Materials*. – 2019. – Vol. 3. – Article No. 083404.
68. Smith D.L. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. – New York : McGraw-Hill, 1995. – 616 p.
69. Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*. – 1951. – Vol. 243. – P. 299–358.
70. Fang S.F., Adomi K., Iyer S., Morkoç H., Zabel H., Choi C., Otsuka N. Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 68. – P. R31–R58.
71. Obata Y., Sato M., Kondo Y., Yamaguchi Y., Karateev I.A., Pavlov I., Vasiliev A.L., Haindl S. Chemical composition control at the substrate interface as the key for FeSe thin-film growth // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – P. 53162–53170.
72. Schlom D.G., Chen L.-Q., Eom C.-B., Rabe K.M., Streiffer S.K., Triscone J.-M. Strain tuning of ferroelectric thin films // *Annual Review of Materials Research*. – 2007. – Vol. 37. – P. 589–626.
73. Ratsch C., Venables J.A. Nucleation theory and the early stages of thin film growth // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2003. – Vol. 21. – P. S96–S109.
74. Narayan J., Larson B.C. Domain epitaxy: a unified paradigm for thin film growth // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – P. 278–285.
75. Vinci R.P., Vlassak J.J. Mechanical behavior of thin films // *Annual Review of Materials Science*. – 1996. – Vol. 26. – P. 431–462.
76. Mariette H. Formation of self-assembled quantum dots induced by the Stranski–Krastanow transition: a comparison of various semiconductor systems // *Comptes Rendus Physique*. – 2005. – Vol. 6. – P. 23–32.
77. Matthews J.W., Blakeslee A.E. Defects in epitaxial multilayers // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – Vol. 27. – P. 118–125.

78. Yao X., Moon J., Cheong S.-W., Oh S. Structurally and chemically compatible BiInSe₃ substrate for topological insulator thin films // *Nano Research*. – 2020. – Vol. 13. – P. 2541–2545.

79. Gayathri V., Bera S., Amaladass E.P., Kumary T.G., Pandian R., Mani A. Effects of Pb-assisted cation chemistry on the superconductivity of BSCCO thin films // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23. – P. 12822–12833.

80. Yakubovsky D.I., Stebunov Y.V., Kirtaev R.V., Ermolaev G.A., Mironov M.S., Novikov S.M., Arsenin A.V., Volkov V.S. Ultrathin and ultrasmooth gold films on monolayer MoS₂ // *Advanced Materials Interfaces*. – 2019. – Vol. 6. – No. 13. – Article No. 1900196.

81. Schou J. Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: the stoichiometric transfer of material from target to film // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255. – P. 5191–5198.

82. Irissou E., Le Drogoff B., Chaker M., Guay D. Influence of the expansion dynamics of laser-produced gold plasmas on thin film structure grown in various atmospheres // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94. – P. 4796–4802.

83. Warrender J.M., Aziz M.J. Kinetic energy effects on morphology evolution during pulsed laser deposition of metal-on-insulator films // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – Article No. 085433.

84. Warrender J.M., Aziz M.J. Evolution of Ag nanocrystal films grown by pulsed laser deposition // *Applied Physics A*. – 2004. – Vol. 79. – P. 713–716.

85. Warrender J.M., Aziz M.J. Morphological evolution of Ag/mica films grown by pulsed laser deposition // *MRS Proceedings*. – 2002. – Vol. 749. – P. W3.1.

86. Jubert P.-O., Fruchart O., Meyer C. Nucleation and surface diffusion in pulsed laser deposition of Fe on Mo(110) // *Surface Science*. – 2003. – Vol. 522. – P. 8–16.

87. Burger W.R., Reif R. An optimized in situ argon sputter cleaning process for device-quality low-temperature ($T \leq 800$ °C) epitaxial silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 62. – P. 4255–4268.

88. Nagai I., Takahagi T., Ishitani A., Kuroda H., Yoshikawa M. Epitaxial growth of silicon at low temperature by ultrahigh vacuum electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – Vol. 64. – P. 5183–5188.

89. Sankur H., Gunning W.J., DeNatale J., Flintoff J.F. High-quality optical and epitaxial Ge films formed by laser evaporation // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 65. – P. 2475–2478.

90. Dolbec R., Irissou E., Chaker M., Guay D., Rosei F., El Khakani M.A. Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – Article No. 201406.
91. Wang J., Hassan M., Liu J., Yu S. Nanowire assemblies for flexible electronic devices: recent advances and perspectives // *Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 30. – Article No. 1803253.
92. Zhong Z., Lee H., Kang D., Kwon S., Choi Y.-M., Kim I., Kim K.-Y., Lee Y., Woo K., Moon J. Continuous patterning of copper nanowire-based transparent conducting electrodes for use in flexible electronic applications // *ACS Nano*. – 2016. – Vol. 10. – P. 7847–7854.
93. Viter R., Balevicius Z., Abou Chaaya A., Baleviciute I., Tumenas S., Mikoliunaite L., Ramanavicius A., Gertnere Z., Zalesska A., Vataman V., Smyntyna V., Erts D., Miele P., Bechelany M. The influence of localized plasmons on the optical properties of Au/ZnO nanostructures // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3. – P. 6815–6821.
94. Rehman S., Rahmouni A., Shaukat S.F., Nesterenko D.V., Sekkat Z. Optical characteristics of ultra-thin metallic films excited at visible range // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 615. – P. 38–43.
95. Walther M., Cooke D.G., Sherstan C., Hajar M., Freeman M.R., Hegmann F.A. Terahertz conductivity of thin gold films at the metal–insulator percolation transition // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – Article No. 125408.
96. Critchley K., Khanal B.P., Górzny M.Ł., Vigderman L., Evans S.D., Zubarev E.R., Kotov N.A. Near-bulk conductivity of gold nanowires as nanoscale interconnects and the role of atomically smooth interface // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 2338–2342.
97. Yun J. Ultrathin metal films for transparent electrodes of flexible optoelectronic devices // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – Vol. 27. – Article No. 1606641.
98. Bi Y., Liu Y., Zhang X., Yin D., Wang W., Feng J., Sun H. Ultrathin metal films as the transparent electrode in ITO-free organic optoelectronic devices // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – Vol. 7. – Article No. 1800778.
99. Starinskiy S.V., Shukhov Yu.G., Bulgakov A.V. Dynamics of pulsed laser ablation of gold in vacuum in the regime of nanostructured film synthesis // *Technical Physics Letters*. – 2016. – Vol. 42. – P. 411–414.
100. Predtechensky M.R., Smal' A.N., Varlamov Y.D. Epitaxial films $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ on sapphire and SrTiO_3 : peculiarities and differences in conditions of film growth and properties // *Proceedings of the International Workshop on Superconductivity*. – 1991. – P. 234–241.

101. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. An optical method for determination of the mass thickness of thin gold films with arbitrary morphology // *Thin Solid Films*. – 2020. – Vol. 714. – Article No. 138392.
102. Fraser D.B., Cook H.D. Highly conductive, transparent films of sputtered $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1972. – Vol. 119. – P. 1368–1374.
103. Haacke G. New figure of merit for transparent conductors // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – Vol. 47. – P. 4086–4089.
104. Dressel M., Grüner G. *Electrodynamics of Solids*. – Cambridge : Cambridge University Press, 2002. – 458 p.
105. De S., King P.J., Lyons P.E., Khan U., Coleman J.N. Size effects and the problem with percolation in nanostructured transparent conductors // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 7064–7072.
106. Jacobs D.A., Catchpole K.R., Beck F.J., White T.P. A re-evaluation of transparent conductor requirements for thin-film solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4. – P. 4490–4496.
107. Cisneros-Contreras I.R., Muñoz-Rosas A.L., Rodríguez-Gómez A. Resolution improvement in Haacke's figure of merit for transparent conductive films // *Results in Physics*. – 2019. – Vol. 15. – Article No. 102695.
108. Ho C.K., Mahoney A.R., Ambrosini A., Bencomo M., Hall A., Lambert T.N. Characterization of Pyromark 2500 for high-temperature solar receivers // *Proceedings of the ASME International Conference on Energy Sustainability*. – 2012. – P. 509–518.
109. Bird G.A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. – Oxford : Oxford University Press, 1994. – 458 p.
110. Morozov A.A., Starinskiy S.V., Bulgakov A.V. Pulsed laser ablation of binary compounds: effect of time delay in component evaporation on ablation plume expansion // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2021. – Vol. 54. – Article No. 175203.
111. Morozov A.A., Titarev V.A. Dynamics of planar gas expansion during nanosecond laser evaporation into a low-pressure background gas // *Physics of Fluids*. – 2022. – Vol. 34. – Article No. 096101.
112. Morozov A.A., Titarev V.A. Evolution of the shape of a gas cloud during pulsed laser evaporation into vacuum // *Computational Mathematics and Mathematical Physics*. – 2023. – Vol. 63. – P. 2244–2256.
113. Morozov A.A., Titarev V.A. Kinetic study of time-of-flight distributions during pulsed laser evaporation into vacuum // *Physics of Fluids*. – 2024. – Vol. 36. – Article No. 116112.

114. Titarev V.A., Morozov A.A. Arbitrary Lagrangian–Eulerian discrete velocity method with application to laser-induced plume expansion // *Applied Mathematics and Computation*. – 2022. – Vol. 429. – Article No. 127241.

115. Morozov A.A. Interpretation of time-of-flight distributions for neutral particles under pulsed laser evaporation using direct Monte Carlo simulation // *Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 139. – Article No. 234701.

116. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport Phenomena*. – 2nd ed. – New York : John Wiley & Sons, 2007. – 914 p.

117. Ellegaard O., Schou J., Urbassek H.M. Monte Carlo description of gas flow from laser-evaporated silver // *Applied Physics A*. – 1999. – Vol. 69. – P. S577–S581.

118. Morozov A.A. Effect of temporal evolution of the evaporation surface temperature on the plume expansion under pulsed laser ablation // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1677. – Article No. 012143.

119. Morozov A.A. Thermal model of pulsed laser ablation: back flux contribution // *Applied Physics A*. – 2004. – Vol. 79. – P. 997–999.

120. Morozov A.A. Analytical model for determining the effective size of an evaporation region in pulsed laser ablation // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. – 2018. – Vol. 59. – P. 834–841.

121. Morozov A.A. Effect of evaporation-flux nonuniformity along the irradiation-spot radius on the plume expansion dynamics during pulsed laser ablation in vacuum // *Thermophysics and Aeromechanics*. – 2022. – Vol. 29. – P. 437–448.

122. Kossov A., Merk V., Simakov D., Leosson K., Kéna-Cohen S., Maier S.A. Optical and structural properties of ultra-thin gold films // *Advanced Optical Materials*. – 2015. – Vol. 3. – P. 71–77.

123. Amendola V., Pilot R., Frasconi M., Maragò O.M., Iatì M.A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 29. – Article No. 203002.

124. Schumacher D. New evidence for the validity of the Fuchs–Sondheimer theory // *Thin Solid Films*. – 1987. – Vol. 152. – P. 499–510.

125. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. – 1938. – Vol. 34. – P. 100–108.

126. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // *Advances in Physics*. – 2001. – Vol. 50. – P. 499–537.

127. Sannomiya T., Scholder O., Jefimovs K., Hafner C., Dahlin A.B. Investigation of plasmon resonances in metal films with nanohole arrays for biosensing applications // *Small*. – 2011. – Vol. 7. – P. 1653–1663.
128. Koerkamp K.J.K., Enoch S., Segerink F.B., van Hulst N.F., Kuipers L. Strong influence of hole shape on extraordinary transmission through periodic arrays of subwavelength holes // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 92. – Article No. 183901.
129. Schwind M., Kasemo B., Zorić I. Localized and propagating plasmons in metal films with nanoholes // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – P. 1743–1750.
130. Anker J.N., Hall W.P., Lyandres O., Shah N.C., Zhao J., Van Duyne R.P. Biosensing with plasmonic nanosensors // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – P. 442–453.
131. Zorić I., Zäch M., Kasemo B., Langhammer C. Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: material independence, subradiance, and damping mechanisms // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – P. 2535–2546.
132. Long S., Cao X., Sun G., Li N., Chang T., Shao Z., Jin P. Effects of V_2O_3 buffer layers on sputtered VO_2 smart windows // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 441. – P. 764–772.
133. Long L., Ye H. How to be smart and energy efficient: a general discussion on thermochromic windows // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – Article No. 6427.
134. Heinilehto S.T., Lappalainen J.H., Jantunen H.M., Lantto V. IR-wavelength optical shutter based on ITO/ VO_2 /ITO thin film stack // *Journal of Electroceramics*. – 2011. – Vol. 27. – P. 7–12.
135. Park H.J., Kim J., Won J.H., Choi K.S., Lim Y.T., Shin J.S., Park J.-U. Tin-doped indium oxide films for highly flexible transparent conducting electrodes // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 615. – P. 8–12.
136. Gwamuri J., Vora A., Mayandi J., Güney D.Ö., Bergstrom P.L., Pearce J.M. A new method of preparing highly conductive ultra-thin indium tin oxide // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2016. – Vol. 149. – P. 250–257.
137. Morales-Masis M., De Wolf S., Woods-Robinson R., Ager J.W., Ballif C. Transparent electrodes for efficient optoelectronics // *Advanced Electronic Materials*. – 2017. – Vol. 3. – Article No. 1600529.
138. Rey G., Ternon C., Modreanu M., Mescot X., Consonni V., Bellet D. Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO_2 thin films // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – Article No. 183706.
139. Consonni V., Rey G., Roussel H., Doisneau B., Blanquet E., Bellet D. Preferential orientation of fluorine-doped SnO_2 thin films // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – P. 22–31.

140. Ellmer K., Klein A., Rech B. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2008. – 515 p.
141. Klein A. Transparent conducting oxides: electronic structure–property relationship from photoelectron spectroscopy with in situ sample preparation // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96. – P. 331–345.
142. Nguyen V.H., Gottlieb U., Valla A., Muñoz D., Bellet D., Muñoz-Rojas D. Electron tunneling through grain boundaries in transparent conductive oxides and implications for electrical conductivity: the case of ZnO:Al thin films // *Materials Horizons*. – 2018. – Vol. 5. – P. 715–726.
143. Sannicolo T., Lagrange M., Cabos A., Celle C., Simonato J., Bellet D. Metallic nanowire-based transparent electrodes for next generation flexible devices: a review // *Small*. – 2016. – Vol. 12. – P. 6052–6075.
144. Yoon Y.-H., Song J.-W., Kim D., Kim J., Park J.-K., Oh S.-K., Han C.-S. Transparent film heater using single-walled carbon nanotubes // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – P. 4284–4287.
145. Du J., Pei S., Ma L., Cheng H.-M. Carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 1958–1991.
146. Im K., Cho K., Kim J., Kim S. Transparent heaters based on solution-processed indium tin oxide nanoparticles // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518. – P. 3960–3963.
147. Kim H., Kim Y., Kim K.S., Jeong H.Y., Jang A.-R., Han S.H., Yoon D.H., Suh K.S., Shin H.S., Kim T., Yang W.S. Flexible thermochromic window based on hybridized VO₂/graphene // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – P. 5769–5776.
148. Chen X., Nie S., Guo W., Fei F., Su W., Gu W., Cui Z. Printable high-aspect-ratio and high-resolution Cu grid flexible transparent conductive film with figure of merit over 80 000 // *Advanced Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 5. – Article No. 1800991.
149. Maniyara R.A., Rodrigo D., Yu R., Canet-Ferrer J., Ghosh D.S., Yongsunthon R., Baker D.E., Rezikyan A., García de Abajo F.J., Pruneri V. Tunable plasmons in ultrathin metal films // *Nature Photonics*. – 2019. – Vol. 13. – P. 328–333.
150. Pavlov D., Syubaev S., Kuchmizhak A., Gurbatov S., Vitrik O., Modin E., Kudryashov S., Wang X., Juodkazis S., Lapine M. Direct laser printing of tunable IR resonant nanoantenna arrays // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 469. – P. 514–520.

151. Im K., Cho K., Kwak K., Kim J., Kim S. Flexible transparent heaters with heating films made of indium tin oxide nanoparticles // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 13. – P. 3519–3521.
152. Hudaya C., Park J.H., Choi W., Lee J.K. Characteristics of fluorine-doped tin oxide as a transparent heater on PET prepared by ECR-MOCVD // *ECS Transactions*. – 2013. – Vol. 53. – P. 161–166.
153. Du Ahn B., Oh S.H., Hong D.U., Shin D.H., Moujoud A., Kim H.J. Transparent Ga-doped zinc oxide-based window heaters fabricated by pulsed laser deposition // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – Vol. 310. – P. 3303–3307.
154. Hudaya C., Jeon B.J., Lee J.K. High thermal performance of SnO₂:F thin transparent heaters with scattered metal nanodots // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 57–61.
155. Kim A.-Y., Lee K., Park J.H., Byun D., Lee J.K. Double-layer effect on electrothermal properties of transparent heaters // *Physica Status Solidi A*. – 2014. – Vol. 211. – P. 1923–1927.
156. Jang H.-S., Jeon S.K., Nahm S.H. The manufacture of a transparent film heater by spinning multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – P. 111–116.
157. Kang T.J., Kim T., Seo S.M., Park Y.J., Kim Y.H. Thickness-dependent thermal resistance of a transparent glass heater with a single-walled carbon nanotube coating // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – P. 1087–1093.
158. Sui D., Huang Y., Huang L., Liang J., Ma Y., Chen Y. Flexible and transparent electrothermal film heaters based on graphene materials // *Small*. – 2011. – Vol. 7. – P. 3186–3192.
159. Kang J., Kim H., Kim K.S., Lee S.-K., Bae S., Ahn J.-H., Kim Y.-J., Choi J.-B., Hong B.H. High-performance graphene-based transparent flexible heaters // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11. – P. 5154–5158.
160. Bae J.J., Lim S.C., Han G.H., Jo Y.W., Doung D.L., Kim E.S., Chae S.J., Huy T.Q., Van Luan N., Lee Y.H. Heat dissipation of transparent graphene defoggers // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22. – P. 4819–4826.
161. Chen T.L., Ghosh D.S., Marchena M., Osmond J., Pruneri V. Nanopatterned graphene on a polymer substrate by a direct peel-off technique // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 5938–5943.
162. Celle C., Mayousse C., Moreau E., Basti H., Carella A., Simonato J.-P. Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires // *Nano Research*. – 2012. – Vol. 5. – P. 427–433.

163. Kim T., Kim Y.W., Lee H.S., Kim H., Yang W.S., Suh K.S. Uniformly interconnected silver-nanowire networks for transparent film heaters // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23. – P. 1250–1255.
164. Rao K.D.M., Kulkarni G.U. A highly crystalline single Au wire network as a high-temperature transparent heater // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – P. 5645–5652.
165. Gupta R., Walia S., Hösel M., Jensen J., Angmo D., Krebs F.C., Kulkarni G.U. Solution processed large area fabrication of Ag patterns as electrodes for flexible heaters, electrochromics and organic solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2. – P. 10930–10939.
166. Gupta R., Rao K.D.M., Srivastava K., Kumar A., Kiruthika S., Kulkarni G.U. Spray coating of crack templates for the fabrication of transparent conductors and heaters on flat and curved surfaces // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 13688–13696.
167. Kiruthika S., Rao K.D.M., Kumar A., Gupta R., Kulkarni G.U. Metal wire network based transparent conducting electrodes fabricated using interconnected crackled layer as template // *Materials Research Express*. – 2014. – Vol. 1. – Article No. 026301.
168. Kiruthika S., Gupta R., Kulkarni G.U. Large area defrosting windows based on electrothermal heating of highly conducting and transmitting Ag wire mesh // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – P. 49745–49751.
169. Kwon N., Kim K., Heo J. и др. Study on Ag mesh/conductive oxide hybrid transparent electrode for film heaters // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – Article No. 265702.
170. Seong B., Yoo H., Nguyen V.D., Jang Y., Ryu C., Byun D. Metal-mesh based transparent electrode on a 3D curved surface by electrohydrodynamic jet printing // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2014. – Vol. 24. – Article No. 097002.
171. Kim D., Zhu L., Jeong D.-J., Chun K., Bang Y.-Y., Kim S.-R., Kim J.-H., Oh S.-K. Transparent flexible heater based on hybrid of carbon nanotubes and silver nanowires // *Carbon*. – 2013. – Vol. 63. – P. 530–536.
172. Woo J.S., Han J.T., Jung S., Jang J.I., Kim H.Y., Jeong H.J., Jeong S.Y., Baeg K.-J., Lee G.-W. Electrically robust metal nanowire network formation by in situ interconnection with single-walled carbon nanotubes // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – Article No. 4804.
173. Kwon N., Kim K., Heo J., Yi I., Chung I. Study on Ag mesh/conductive oxide hybrid transparent electrode for film heaters // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – Article No. 265702.
174. Lu H.-Y., Chou C.-Y., Wu J.-H., Lin J.-J., Liou G.-S. Highly transparent and flexible polyimide–AgNW hybrid electrodes with excellent thermal stability // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3. – P. 3629–3635.

175. Ji S., He W., Wang K., Ran Y., Ye C. Thermal response of transparent silver nanowire/PEDOT:PSS film heaters // *Small*. – 2014. – Vol. 10. – P. 4951–4960.
176. Müller P., Kern R. Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulff–Kaisew theorem) // *Surface Science*. – 2000. – Vol. 457. – P. 229–253.
177. Girifalco L.A., Good R.J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension // *Journal of Physical Chemistry*. – 1957. – Vol. 61. – P. 904–909.
178. Fowkes F.M. Attractive forces at interfaces // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1964. – Vol. 56. – P. 40–52.
179. Jeong E., Lee T., Choi D., Yu S.M., Lee S.-G., Bae J.-S., Han S.Z., Lee G.-H., Ikoma Y., Choi E.-A., Yun J. Strategy for fabricating ultrathin Au film electrodes with ultralow optoelectrical losses and high stability // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14. – P. 12797–12811.
180. Buttner F.H., Udin H., Wulff J. Surface tension of solid gold // *JOM*. – 1951. – Vol. 3. – P. 1209–1211.
181. Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. Surface composition of binary systems: prediction of surface phase diagrams of solid solutions // *Chemical Reviews*. – 1975. – Vol. 75. – P. 547–560.
182. Li Q., Yin D., Li J., Deepak F.L. Atomic-scale understanding of gold cluster growth on different substrates and adsorption-induced structural change // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – P. 1753–1760.
183. Henriquez R., Del Campo V., Gonzalez-Fuentes C., Correa-Puerta J., Moraga L., Flores M., Segura R., Donoso S., Marín F., Bravo S., Häberle P. The effect of electron–surface scattering and thiol adsorption on the electrical resistivity of gold ultrathin films // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 407. – P. 322–327.
184. Wang S., Li M., Liu Y., Shi J., Azam A., Zu X., Qiao L., Reece P., Stride J., Yang J., Wang D., Li S. Fabrication of transferable ultrathin Au films with eminent thermal stability via a nanocrystalline MoS₂ interlayer // *Materials Today Nano*. – 2024. – Vol. 25. – Article No. 100460.
185. Kidd T.E., Weber J., O’Leary E., Stollenwerk A.J. Preparation of ultrathin gold films with subatomic surface roughness // *Langmuir*. – 2021. – Vol. 37. – P. 9472–9477.
186. Martínez-Cercós D., Paulillo B., Maniyara R.A., Rezikyan A., Bhattacharyya I., Mazumder P., Pruneri V. Ultrathin metals on a transparent seed and application to infrared reflectors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – P. 46990–46997.

187. Luhmann N., Høj D., Piller M., Kähler H., Chien M.-H., West R.G., Andersen U.L., Schmid S. Ultrathin 2 nm gold as impedance-matched absorber for infrared light // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – Article No. 2161.
188. Della Gaspera E., Peng Y., Hou Q., Spiccia L., Bach U., Jasieniak J.J., Cheng Y.-B. Ultra-thin high-efficiency semitransparent perovskite solar cells // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 13. – P. 249–257.
189. Bi Y.-G., Feng J., Ji J.-H., Chen Y., Liu Y.-S., Li Y.-F., Liu Y.-F., Zhang X.-L., Sun H.-B. Ultrathin and ultrasmooth Au films as transparent electrodes in ITO-free organic light-emitting devices // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – P. 10010–10015.
190. Todeschini M., Bastos da Silva Fanta A., Jensen F., Wagner J.B., Han A. Influence of Ti and Cr adhesion layers on ultrathin Au films // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – P. 37374–37385.
191. Lee G., Jang S., Kim Y., Cho D., Jeong D., Chae S., Myoung J., Kim H., Kim S., Lee J. Ultrathin metal film on graphene for percolation-threshold-limited thermal emissivity control // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35. – Article No. 2301227.
192. Xie J., Bi Y., Ye M., Rao Z., Shu L., Lin P., Zeng X., Ke S. Epitaxial ultrathin Au films on transparent mica with oxide wetting layer applied to organic light-emitting devices // *Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114. – Article No. 093101.
193. Zemek J., Jiricek P., Jablonski A., Lesiak B. Growth mode of ultrathin gold films deposited on nickel // *Applied Surface Science*. – 2002. – Vol. 199. – P. 138–146.
194. Fang X., Mak C.L., Dai J., Li K., Ye H., Leung C.W. ITO/Au/ITO sandwich structure for near-infrared plasmonics // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 15743–15752.
195. Hong W., Lee J.W., Kim D., Hwang Y., Lee J., Kim J., Hong N., Kwon H., Jang J.E., Punga A.R., Kang H. Ultrathin gold microelectrode array using polyelectrolyte multilayers for flexible and transparent electro-optical neural interfaces // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – Article No. 2106493.
196. Kim D., Hong N., Hong W., Lee J., Bissannagari M., Cho Y., Kwon H.-J., Jang J.E., Kang H. Inkjet-printed polyelectrolyte seed layer-based customizable transparent ultrathin gold electrodes // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2023. – Vol. 15. – P. 20508–20519.
197. Heinig M.F., Bastos da Silva Fanta A., Wagner J.B., Kadkhodazadeh S. Aminopropylsilatrane linkers for easy and fast fabrication of high-quality 10 nm thick gold films on SiO₂ substrates // *ACS Applied Nano Materials*. – 2020. – Vol. 3. – P. 4418–4427.

198. Jeong E., Choi E.-A., Ikoma Y., Yu S.M., Bae J.-S., Lee S.-G., Han S.Z., Lee G.-H., Yun J. An unexpected role of atomic oxygen dopants in Au evolution from clusters to a layer // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol. 202. – P. 277–289.
199. Jeong E., Lee S.-G., Yu S.M., Han S.Z., Lee G.-H., Ikoma Y., Choi E.-A., Yun J. Near-bulk resistivity of sub-10 nm Au films by breaking free from thickness downscaling effects // *Acta Materialia*. – 2024. – Vol. 279. – Article No. 120324.
200. Shi H., Stampfl C. First-principles investigations of the structure and stability of oxygen adsorption and surface oxide formation at Au(111) // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – Article No. 075327.
201. Norrman S., Andersson T., Granqvist C.G., Hunderi O. Optical properties of discontinuous gold films // *Physical Review B*. – 1978. – Vol. 18. – P. 674–695.
202. Gevorkian Z.S., Petrosyan L.S., Shahbazyan T.V. Light absorption by weakly rough metal surfaces // *Physical Review B*. – 2022. – Vol. 106. – Article No. 205302.
203. Vakulov Z., Khakhulin D., Zamburg E., Mikhaylichenko A., Smirnov V.A., Tominov R., Klimin V.S., Ageev O.A. Towards scalable large-area pulsed laser deposition // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – Article No. 4854.
204. Leosson K., Ingason A.S., Agnarsson B., Kossoy A., Olafsson S., Gather M.C. Ultra-thin gold films on transparent polymers // *Nanophotonics*. – 2013. – Vol. 2. – P. 3–11.
205. Li Z., Wang G., Yin J., Xue H., Guo J., Wang Y., Huang M. Development and performance analysis of an atomic layer thermopile sensor for composite heat flux testing in an explosive environment // *Electronics*. – 2023. – Vol. 12. – Article No. 3582.
206. Kemp S., Proulx G., Auerbach M., Grady M., Parry R., Camenzind M. Thermal sensor performance and fire characterisation during short duration engulfment tests // *Fire and Materials*. – 2020. – Vol. 44. – P. 461–478.
207. Amin A.M., Elaskary A.H. Experimental investigation of heat transfer characteristics of impinging flame jet with in-house designed heat flux sensor // *Applied Thermal Engineering*. – 2025. – Vol. 268. – Article No. 125858.
208. Chen X., Tao B., Zhao R., Yang K., Li Z., Xie T., Zhong Y., Zhang T., Xia Y. The atomic layer thermopile heat flux sensor based on the inclined epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Materials Letters*. – 2023. – Vol. 330. – Article No. 133336.
209. Knauss H., Roediger T., Bountin D.A., Smorodsky B.V., Maslov A.A., Srulijes J. Novel sensor for fast heat flux measurements // *Journal of Spacecraft and Rockets*. – 2009. – Vol. 46. – P. 255–265.

210. Song S., Wang Y., Yu L. Highly sensitive heat flux sensor based on the transverse thermoelectric effect of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film // *Applied Physics Letters*. – 2020. – Vol. 117. – Article No. 072401.
211. Irimpan K.J., Menezes V., Srinivasan K. Base heat flux measurement techniques in impulse hypersonic test facilities // *Heat Transfer – Asian Research*. – 2019. – Vol. 48. – P. 2414–2427.
212. Kegerise M.A., Rufer S.J. Unsteady heat-flux measurements of second-mode instability waves in a hypersonic flat-plate boundary layer // *Experiments in Fluids*. – 2016. – Vol. 57. – Article No. 130.
213. Li Z., Tao B., Zhao R., Yang K., Chen X., Xie T., Zhao M., Xia Y. Preparation of inclined c-axis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sensitive film with transverse thermoelectric effect // *Materials Letters*. – 2025. – Vol. 379. – Article No. 137689.
214. Zahner Th., Stierstorfer R., Reindl S., Schauer T., Penzkofer A., Lengfellner H. Picosecond thermoelectric response of thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Physica C: Superconductivity*. – 1999. – Vol. 313. – P. 37–40.
215. Varlashkin A.V., Krasnosvobodtsev S.I., Chukharkin M.L., Snigirev O.V., Tsikunov A.V., Shabanova N.P. Deposition of smooth high- T_c superconducting films with a solid-state YAG:Nd^{3+} laser // *Technical Physics*. – 2007. – Vol. 52. – P. 660–662.
216. MacManus-Driscoll J.L., Bravman J.C., Beyers R.B. Phase equilibria in the Y–B–Cu–O system and melt processing of Ag-clad $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tapes // *Physica C: Superconductivity*. – 1995. – Vol. 241. – P. 401–413.
217. Engel T. The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111) // *Surface Science Reports*. – 1993. – Vol. 18. – P. 93–144.
218. Raider S.I., Flitsch R., Palmer M.J. Oxide growth on etched silicon in air at room temperature // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1975. – Vol. 122. – P. 413–418.
219. Jeffers G., Dubson M.A., Duxbury P.M. Island-to-percolation transition during growth of metal films // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75. – P. 5016–5020.
220. Carrey J., Maurice J.-L. Transition from droplet growth to percolation: Monte Carlo simulations and an analytical model // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63. – Article No. 245408.
221. Carrey J., Maurice J.-L. Scaling laws near percolation during three-dimensional cluster growth: a Monte Carlo study // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65. – Article No. 205401.
222. Stokes M., Ranjbar O.A., Lin Z., Volkov A.N. Expansion dynamics and radiation absorption in plumes induced by irradiation of a copper target by nanosecond laser pulses in the

doughnut beam mode // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2021. – Vol. 177. – Article No. 106046.

223. Bulgakov A.V., Bulgakova N.M. Gas-dynamic effects of the interaction between a pulsed laser-ablation plume and the ambient gas: analogy with an underexpanded jet // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1998. – Vol. 31. – P. 693–703.

224. Itina T.E., Hermann J., Delaporte P., Sentis M. Laser-generated plasma plume expansion: combined continuous–microscopic modeling // *Physical Review E*. – 2002. – Vol. 66. – Article No. 066406.

225. Harilal S.S., Bindhu C.V., Tillack M.S., Najmabadi F., Gaeris A.C. Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – P. 2380–2388.

226. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Механика*. – 4-е изд., испр. – Москва : Наука, 1988. – 216 с.

227. Chapman S., Cowling T.G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. – 3rd ed. – Cambridge : Cambridge University Press, 1970. – 423 p.

228. Сивухин Д.В. *Общий курс физики*. – Москва : Наука, 1990. – 560 с.

229. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // *Reviews of Modern Physics*. – 1973. – Vol. 45. – P. 574–588.

230. Amoruso S., Schou J., Lunney J.G. Energy balance of a laser ablation plume expanding in a background gas // *Applied Physics A*. – 2010. – Vol. 101. – P. 209–214.

231. Wen S.B., Mao X., Greif R., Russo R.E. Expansion of the laser ablation vapor plume into a background gas. I. Analysis // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101. – Article No. 023115.

232. Wen S.B., Mao X., Greif R., Russo R.E. Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101. – Article No. 023116.

233. Lafane S., Kerdja T., Abdelli-Messaci S., Malek S., Kechouane M. On Predtechensky and Mayorov model for the plume expansion dynamics study into an ambient gas during thin film deposition by laser ablation // *Applied Physics A*. – 2013. – Vol. 110. – P. 241–248.

234. Zel'dovich Ya.B., Raizer Yu.P. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. – New York : Academic Press, 1966. – 945 p.

235. Kolosovsky D.A., Zalyalov T.M., Ponomarev S.A., Miskiv N.B., Morozov A.A., Shukhov Y.G., Shevlyagin A.V., Kuchmizhak A.A., Starinskiy S.V. Adhesion-layer-free room-

temperature pulsed laser deposition of ultrathin Au films // *Applied Surface Science*. – 2025. – Vol. 698. – Article No. 163077.

236. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Starinskiy S.V. Deposition of thin composite films consisting of fluoropolymer and silver nanoparticles having surface plasmon resonance // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 603. – P. 313–316.

237. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Kubrak K.V., Starinskiy S.V. Deposition of plasmon gold–fluoropolymer nanocomposites // *Physics Letters A*. – 2016. – Vol. 380. – P. 3919–3923.

238. Kiss L.B., Söderlund J., Niklasson G.A., Granqvist C.G. New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles // *Nanotechnology*. – 1999. – Vol. 10. – P. 25–28.

239. Kiss L.B., Söderlund J., Niklasson G.A., Granqvist C.G. The real origin of lognormal size distributions of nanoparticles in vapor growth processes // *Nanostructured Materials*. – 1999. – Vol. 12. – P. 327–332.

240. Singh R.K., Holland O.W., Narayan J. Theoretical model for deposition of superconducting thin films using pulsed laser evaporation technique // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 68. – P. 233–247.

241. Singh R.K., Biunno N., Narayan J. Microstructural and compositional variations in laser-deposited superconducting thin films // *Applied Physics Letters*. – 1988. – Vol. 53. – P. 1013–1015.

242. Kools J.C.S., van de Riet E., Dieleman J. A simple formalism for the prediction of angular distributions in laser ablation deposition // *Applied Surface Science*. – 1993. – Vol. 69. – P. 133–139.

243. Gorbunov A.A., Pompe W., Sewing A., Gaponov S.V., Akhsakhalyan A.D., Zabrodin I.G., Kas'kov I.A., Klyenkov E.B., Morozov A.P., Salaschenko N.N., Dietsch R., Mai H., Vo"llmar S. Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams // *Applied Surface Science*. – 1996. – Vol. 96–98. – P. 649–655.

244. Saenger K.L. On the origin of spatial nonuniformities in the composition of pulsed-laser-deposited films // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 70. – P. 5629–5635.

245. Singh R.K. Spatial thickness variations in laser-deposited thin films // *Materials Science and Engineering B*. – 1997. – Vol. 45. – P. 180–185.

246. Santagata A., Marotta V., D'Alessio L., Teghil R., Ferro D., DeMaria G. Study of the gaseous phase from pulsed laser ablation of titanium carbide // *Applied Surface Science*. – 1997. – Vol. 109–110. – P. 376–379.

247. Mele A., Guidoni A.G., Kelly R., Miotello A., Orlando S., Teghil R., Flamini C. Angular distribution and expansion of laser ablation plumes measured by fast intensified charge-coupled device photographs // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1996. – Vol. 116. – P. 257–261.
248. Weaver I., Lewis C.L.S. Polar distribution of ablated atomic material during the pulsed laser deposition of Cu in vacuum // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 79. – P. 7216–7222.
249. Neifeld R.A., Gunapala S., Liang C., Shaheen S.A., Croft M., Price J., Simons D., Hill W.T. Systematics of thin films formed by excimer laser ablation: results on $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Applied Physics Letters*. – 1988. – Vol. 53. – P. 703–704.
250. Thum-Jäger A., Rohr K. Angular emission distributions of neutrals and ions in laser-ablated particle beams // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1999. – Vol. 32. – P. 2827–2831.
251. Doggett B., Lunney J.G. Expansion dynamics of laser produced plasma // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109. – Article No. 093301.
252. Thum A., Rupp A., Rohr K. Two-component structure in the angular emission of a laser-produced Ta plasma // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1994. – Vol. 27. – P. 1791–1794.
253. Mann K., Rohr K. Differential measurement of the absolute ion yield from laser-produced carbon plasmas // *Laser and Particle Beams*. – 1992. – Vol. 10. – P. 435–446.
254. Konomi I., Motohiro T., Asaoka T. Angular distribution of atoms ejected by laser ablation of different metals // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106. – Article No. 013302.
255. Torrisi L., Andò L., Ciavola G., Gammino S., Barnà A. Angular distribution of ejected atoms from Nd:YAG laser irradiating metals // *Review of Scientific Instruments*. – 2001. – Vol. 72. – P. 68–72.
256. del Coso R., Perea A., Serna R., Chaos J.A., Gonzalo J., Solis J. Critical parameters influencing the material distribution produced by pulsed laser deposition // *Applied Physics A*. – 1999. – Vol. 69. – P. S553–S556.
257. Pietsch W. Effect of Knudsen-layer formation on the initial expansion and angular distribution of a laser-produced copper plasma at reduced pressure of air // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 79. – P. 1250–1257.

258. Szörényi T., Ballesteros J.M. Dependence of the thickness profile of pulsed laser deposited bismuth films on process parameters // *Applied Surface Science*. – 1997. – Vol. 109–110. – P. 327–330.
259. Guidoni A.G., Kelly R., Mele A., Miotello A. Heating effects and gas-dynamic expansion of the plasma plume produced by irradiating a solid with laser pulses // *Plasma Sources Science and Technology*. – 1997. – Vol. 6. – P. 260–269.
260. Kelly R., Dreyfus R.W. Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen-layer formation taken into account // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1988. – Vol. 32. – P. 341–348.
261. Mele A., Giardini Guidoni A., Kelly R., Miotello A., Orlando S., Teghil R. Spatial distribution of laser-ablated material by probing a plasma plume in three dimensions // *Applied Surface Science*. – 1996. – Vol. 96–98. – P. 102–111.
262. Schneider C.W., Lippert T. PLD plasma plume analysis: a summary of the PSI contribution // *Applied Physics A*. – 2023. – Vol. 129. – Article No. 138.
263. Haider A.J., Alawsi T., Haider M.J., Taha B.A., Marhoon H.A. A comprehensive review on pulsed laser deposition technique to effective nanostructure production: trends and challenges // *Optical and Quantum Electronics*. – 2022. – Vol. 54. – Article No. 488.
264. Haverkamp J., Mayo R.M., Bourham M.A., Narayan J., Jin C., Duscher G. Plasma plume characteristics and properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – P. 3627–3634.
265. Friichtenicht J.F., Utterback N.G., Valles J.R. Intense accelerated metal ion beam utilizing laser blowoff // *Review of Scientific Instruments*. – 1976. – Vol. 47. – P. 1489–1495.
266. Tyunina M., Wittborn J., Björmander C., Rao K.V. Thickness distribution in pulsed laser deposited PZT films // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1998. – Vol. 16. – P. 2381–2384.
267. Lorusso A., Égerházi L., Szatmári S., Szörényi T. The potential of spot size control in shaping the thickness distribution in ultrashort laser deposition // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – Article No. 2712.
268. Harilal S.S. Influence of spot size on propagation dynamics of laser-produced tin plasma // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102. – Article No. 123306.