

## **Відгук**

офіційного опонента

на дисертацію **Строганова Олега Вікторовича**

**“Вплив підшарів германію на структуру та явища перенесення заряду в тонких плівках міді, золота та срібла”**,

представлену до захисту на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

### **Актуальність тематики**

Розробка і оптимізація методів одержання стабільних металевих плівок нанорозмірної товщини і металічних наногетероструктур, а також вивчення їх характеристик, є важливим і перспективним напрямком досліджень в області фізики твердого тіла. Науковий і практичний інтерес до таких систем обумовлений можливістю модифікації і, навіть, принципової зміни фундаментальних властивостей традиційних матеріалів при переході їх у нанорозмірний стан. Ультратонкі плівки металів, зокрема міді, золота та срібла, інтенсивно досліджуються сьогодні, знаходячи широке технологічне застосування у сучасній мікро- та наноелектроніці для створення нових функціональних структур.

Процес отримання плівок нанорозмірної товщини пов'язаний із жорсткими вимогами до якості структури одержуваних гетеросистем, їх стехіометрії, наявності домішок і стабільності характеристик. При цьому першочерговим завданням є можливість управління параметрами росту для досягнення повторюваних та передбачуваних геометричних, морфологічних, структурних, електричних та оптичних характеристик плівок

Важливим практичним напрямком застосування плівок металів з товщинами до 100 нм є створення омичних контактів для пристроїв нанофотоніки, особливістю яких можна вважати високу ступінь прозорості для електромагнітного випромінювання у видимій та інфрачервоній областях оптичного спектру. Для практичної реалізації згаданої проблеми необхідно володіти якнайширшою інформацією про електричні та оптичні властивості металоплівкових об'єктів та створити технології формування зразків із керованою структурою. При цьому відкриваються перспективи не тільки вдосконалення існуючих технологічних рішень, а й створення нових технологічних напрямків, зокрема в галузях сенсорики на наноелектроніки.

Прогрес в цьому напрямку можливий тільки за умови забезпечення високих вимог до якості ультратонких металевих плівок, що передбачає розробку науково-обґрунтованих методик та технологічних процесів їх отримання з обов'язковим етапом адаптації до конкретних практичних галузей застосування. В абсолютній більшості випадків передбачається реалізація експериментів високого ступеня чистоти, які б дозволили отримати відтворювані та передбачувані теоретично електричні характеристики плівкових зразків контрольованої товщини, що є передумовою раціонального використання їх специфічних властивостей. Структурно-морфологічні параметри, питомі електропровідні характеристики та їх

залежність від розмірних ефектів, якість та стан поверхні плівки, термо- та часостабільність властивостей є ключовими факторами, що визначатимуть можливість застосування плівкової системи на практиці.

Ефекти квантового обмеження призводить до того, що фізичні характеристики ультратонких плівок істотно відрізняються від характеристик цих же матеріалів в об'ємному стані. Таким чином, тонкі металеві плівки представляють фундаментальний інтерес для фізики як об'єкти, при вивченні яких можна виявити нові явища і закономірності, підтвердити існуючі та створити нові теорії, які описували б явища переносу в двомірних металевих провідниках.

Очевидно, що створення тонких металевих плівок з наперед заданими електрофізичними властивостями передбачає необхідність розробки методик відтвореного формування таких систем з контролем температурної стабільності морфологічних характеристик, а також встановленням та аналізом взаємозв'язків між геометричними, структурними, електрофізичними та оптичними властивостями. Саме таким чином, може бути сформульована мета дисертаційної роботи Строганова Олега Вікторовича, об'єктом дослідження якої стали розмірні та температурні ефекти в ультратонких дрібнокристалічних плівках срібла, золота і міді, сформованих на поверхні діелектричних підкладок в умовах надвисокого вакууму. При цьому головна увага роботи сконцентрована на аналізі фізики розмірних ефектів, спостережуваних для таких систем, зокрема інтерпретації змін порогу протікання струму в ультратонких плівках металів при зміні товщини підшару германію та температури синтезу.

В цьому розрізі актуальність тематики аналізованої дисертаційної роботи, акцент в якій зроблено на фіксації та фізичній інтерпретації розмірно - чутливих змін електричних та оптичних характеристик ультратонких плівок міді, золота, та срібла не викликає жодних сумнівів. Додатковим доказом важливості та актуальності тематики є участь її входження в науково-дослідну держбюджетну тематику Львівського національного університету імені Івана Франка. Зокрема, робота виконана в рамках реалізації проектів "Квантові і класичні розмірні ефекти в явищах перенесення заряду в нанорозмірних одно- та двошарових системах" та "Структура та електронні явища перенесення заряду у двокомпонентних плівкових системах в режимі квантового та квазікласичного розмірного ефекту".

Аналізуючи структуру та об'єм дисертаційної роботи можна констатувати, що складається з вступу, п'яти оригінальних розділів, загальних висновків та списку літературних джерел (188 найменувань), її обсяг з додатками становить 170 сторінок тексту, який включає: 88 рисунків та 4 таблиці. Таким чином, всі вимоги щодо структурування роботи та її обсягу були дотримані. Об'єм першого розділу становить 14 % від об'єму дисертаційної роботи, першого та другого розділів – 31 %, тобто вимоги щодо співвідношення обсягів частин роботи не порушені.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну значимість результатів.

Акцент оглядового **першого розділу** зроблено на особливостях формування електрично суцільних плівок металів мінімально-можливих з можливістю контролю



їх структурних характеристик. На основі критичного та багатопланового аналізу літературних джерел в рамках тематики дисертаційної роботи автором зроблено висновок про можливість сумісного використання методик «замороженої» конденсації пари парів металів та застосування при нанесенні плівок підшарів субатомної товщини на основі слабопровідних матеріалів, що перешкоджають коалесценції зародків на поверхні підкладки на етапі їх нуклеації, підвищуючи термічну стабільність ультратонких металічних плівок.

Автором обґрунтовано правомірність та ефективність застосування перколяційної моделі електропровідності ультратонких металевих плівок, що дозволило зафіксувати вплив розмірних ефектів на зміни електричного опору та оптичного коефіцієнта пропускання плівок. Крім того, в розділі здійснено детальний аналіз сучасних уявлень про перенесення заряду в електрично-суцільних металевих плівках, що дозволило встановити умови кількісного опису розмірних залежностей кінетичних параметрів переносу заряду в таких системах. Автором показано, що теорії Фукса-Зондгеймера, Тельє-Тосе-Пішара і Намба є частковими випадками теорії геометричних розмірних ефектів для випадку, коли середні лінійні розміри кристалітів не залежать від товщини плівки. Підсумовано розділ аналізом можливостей використання моделі вільних електронів для узагальнення експериментальних даних про електричні та оптичні властивості плівок золота, срібла та міді.

**Другий розділ** дисертації присвячений детальному та ємкому опису технічних особливостей застосованих в роботі експериментальних методик, як розроблених дисертантом з метою отримання плівок, так і методів дослідження їх структурних, електричних та оптичних властивостей. Особлива увага на етапі отримання дослідних систем приділялася чистоті експерименту, зокрема осадження плівок та дослідження їх електричних властивостей реалізовувалося в умовах надвисокого вакууму (залишковий тиск  $<10^{-7}$  Па) на поверхні підкладок з скла або хлористого натрію, очищеної шляхом термічного відпалу у вакуумі. Застосування методу «замороженої конденсації та препарування» при швидкості осадження парів металу  $<0,01 - 0,02$  нм/с дозволило отримати плівки в діапазоні товщин 2 -100 нм з похибкою 0,1 – 0,2 нм. Масову товщину плівок оцінювали за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового вібратора, розміщеного в потоці пари випаровуваного металу. Опір плівок вимірювали з допомогою двозондової схеми з запобіганням розігріву досліджуваних плівок. Схеми оптичних вимірювань та електронно-мікроскопічних досліджень морфології зразків передбачали мінімізацію часу контакту зразків з середовищем, що дозволило отримати наукоємкі, достовірні результати. Варто зауважити, що сукупність цих методик дає вичерпну інформацію, необхідну для розуміння і опису процесів перенесення заряду, які відбуваються в тонких металевих плівках.

**Третій розділ** дисертаційного дослідження присвячений викладу та аналізу результатів дослідження структурних та електрофізичних властивостей плівок Ag, Au та Cu, сформованих на скляних підкладках, попередньо покритих шаром германію товщиною  $\leq 5$  нм при різних температурах росту. Зокрема, використаний

автором режим замороженої конденсації пари дозволив отримати електрично-однорідні полікристалічні металеві плівки без анізотропної орієнтації кристалітів, за умови відсутності домішкових чи нерівноважних фаз і продуктів реакції основних металів з германієм. Було підсумовано, що застосування сурфактантних підшарів та різних температур термостабілізації дозволяють забезпечити формування дрібнокристалічних плівок металу з можливістю керування розмірами їх кристалітів шляхом вибору товщини попередньо нанесеного сурфактантного підшару. Застосування перколяційної моделі електропровідності дозволило встановити зв'язок між кінетикою переносу заряду та механізмами зародження і росту плівки. Зокрема, встановлено умови зміни опору плівки з її товщиною за умов пошарового (2D-перколяція) та острівцевого (3D-перколяція) росту.

**Четвертий розділ** стосується аналізу експериментальних даних про вплив поверхневого та зерномежевого розсіювання носіїв струму на статичну електропровідність плівок металів при реалізації квазікласичного, квазібалістичного та балістичного режимів перенесення заряду. Зокрема, показано, що для термостабілізованих плівок металів характерним є як поверхневе, так і міжзеренне розсіювання носіїв струму. Застосування автором теорії Тельє-Тосе-Пішара дозволило пов'язати електрофізичні характеристики ультратонких та об'ємних плівок металу для систем, товщини яких не залежать від середніх розмірів кристалітів. Основним результатом цього розділу можна вважати детальний аналіз експериментальних залежностей питомого опору металевих плівок у широкому діапазоні товщин з використанням взаємодоповнюючих методик Тельє-Тосе-Пішара, Намба, Віссмана та Фукса-Зондгеймера.

**У п'ятому розділі** увага автора сконцентрована на обговоренні результатів досліджень оптичних властивостей тонких плівок золота, срібла та міді різної товщини, зокрема аналізу їх спектрів пропускання та відбивання в видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах. Отримані результати, зокрема явище оптичної електропровідності плівок, були інтерпретовані автором з застосуванням моделі вільних електронів. Розраховано оптичні константи плівок досліджуваних металів різної товщини осаджених на скляні підкладки, отримано спектральні залежності показника заломлення та коефіцієнта екстинції. Основним результатом цього розділу можна вважати встановлення автором факту залежності середньої довжини вільного пробігу носіїв струму та параметрів міжзеренного тунелювання як від розмірів кристалітів, так і від частоти падаючого електромагнітного випромінювання.

### **Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень**

Аналіз результатів дисертаційної роботи Строганова О. В. свідчить про як про високий рівень планування та реалізації експериментальних досліджень, так і про глибокий теоретичний аналіз підходів до трактування емпіричних даних. Основне враження від роботи - цілісність та послідовність. Робота завершена як з точки зору постановки експериментальних завдань, так і з позицій підбору теоретичних моделей, які були використані для інтерпретації експериментальних результатів. Усі експериментальні дані піддавались ґрунтовній математичній обробці. Достовірність



отриманих результатів забезпечується застосуванням цілого ряду взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методик, зокрема оригінальних методів визначення опору плівок в двозондовій схемі з усуненням температурних ефектів шляхом використання перемикачів вимірювальних каналів, що дозволило мінімізувати час вимірювання. Паралельне застосування вимірювань розмірних залежностей питомого опору, методів електронної мікроскопії та електроннографії, атомно-силової мікроскопії та скануючої тунельної мікроскопії дало можливість отримати сукупність достовірних та системних результатів. Підтверджена точність визначення кінетичних коефіцієнтів є достатньо високою, зокрема похибка визначення питомого опору не перевищувала 3%. З огляду на це, можна зробити висновок, що представлені у дисертаційній роботі Строганова О. В. експериментальні результати є **достовірними**. Інтерпретація емпіричних даних відбувалася комплексно, з залученням загальноновизнаних моделей. Критичний аналіз сукупності експериментальних результатів дозволив, зокрема, з'ясувати особливості впливу розмірних ефектів на електрофізичні та оптичні властивості тонких плівок металів, сформованих на поверхні аморфних діелектричних підкладок. Основні результати, отримані в роботі, викладені автором в 6 статтях (всі статті включені до міжнародних наукометричних баз), презентувалися на ряді конференцій і пройшли необхідну апробацію. Таким чином основні результати та висновки дисертаційної роботи Строганова О. В. є **науково-обґрунтованими**.

### **Наукова новизна**

Автором дисертаційної роботи реалізовано комплексне експериментальне дослідження структури, морфології поверхні, оптичних та електричних властивостей ультра-тонких металевих зразків, суміщене з теоретичною обробкою отриманих результатів на основі ряду моделей. Цей комплекс робіт дозволив розробити та апробувати методики формування електрично-суцільних металічних об'єктів нанометрової товщини із заданою будовою та прогнозованими електрокінетичними та оптичними характеристиками. Висвітлені в дисертаційній роботі Строганова О. В. результати експериментальних досліджень дозволили отримати принципово нову, цілісну та несуперечливу інформацію в рамках досліджуваної проблематики.

Зокрема, автором розглянуто вплив розмірних ефектів на структуру та параметри переносу заряду електрично суцільних плівок Cu, Au та Ag товщиною в діапазоні 2-100 нанометрів, нанесених на поверхню діелектричних підкладок, попередньо покрити шарами германію товщиною у декілька атомних шарів в межах першої температурної зони в рамках модифікованої моделі структурних зон конденсату; описано розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів для статичної і динамічної провідностей тонких плівок срібла, міді і золота на основі сучасних теорій розмірних явищ; виявлено та кількісно інтерпретовано вплив розмірних ефектів на оптичні параметри тонких металічних плівок; виявлено залежність коефіцієнта міжзеренного тунелювання носіїв струму при динамічній провідності від довжини хвилі поглинутого світла та лінійних розмірів кристалітів. Все це дозволило значно поглибити методичні засади виготовлення плівкових металевих

систем із передбачуваною структурою та електрооптичними характеристиками.

Аналізуючи усі розділи дисертації Строганова О. В. можна відповідально стверджувати, що вона містить як окремі, так і загальні наукові положення і здобутки, які дозволили автору прийти до ряду важливих та вагомих висновків, серед яких можна відзначити наступне :

1. автором вперше було успішно сумісно застосовано методики «замороженої конденсації», використання поверхневоактивних підшарів германію та режим термостабілізації плівок при температурах, близьких до верхньої межі першої зони  $T_1$  моделі структурних зон Мовчана-Демчишина, що дозволило розробити новий варіант методики отримання плівок металів із контрольованою структурою; в результаті було отримано електричносуцільні шари міді, золота та срібла товщиною від 2 нанометрів з металевим характером електропровідності.
2. На основі аналізу результатів дослідження статичної провідності плівок золота, міді і срібла, автором роботи показано, що розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок у широкому діапазоні товщин можуть бути кількісно інтерпретовані при сумісному використанні теорії полікристалічного шару неоднорідної товщини та теорії балістичного перенесення заряду.
3. Автором доведено, що значення товщин плівок, відповідні порогу протікання струму, визначені з розмірних залежностей статичного електричного опору плівок та їх коефіцієнта оптичного пропускання узгоджуються між собою, а характеристики макроскопічних поверхневих неоднорідностей плівок, обчислені на основі електрофізичних вимірювань, корелюють з величинами, отриманими при прямих дослідженнях морфології їх поверхні електронно-мікроскопічними методами.
4. Автором показано, що ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму при опроміненні плівки електромагнітними хвилями залежить водночас від лінійних розмірів кристалітів та від довжини хвилі випромінювання, що ініціює ефект оптичної провідності.

### **Практична цінність**

Отримані в процесі виконання дисертації результати мають незаперечну наукову, технологічну та методичну цінність. Зокрема, автором отримано важливий масив інформації про взаємозв'язок структури, морфології та електропровідних та оптичних характеристик тонких металевих плівок з врахуванням розмірних залежностей їх властивостей. Результати роботи мають вагу в сучасному матеріалознавстві, мікро- та нанoeлектроніці для виготовлення зразків нанометрової товщини з передбачуваною структурою та наперед заданими електрооптичними властивостями. Зокрема, вивчення сумісного впливу сурфактантних підшарів германію та температурних змін підкладки при отриманні плівок дозволяють удосконалити методики осадження плівок срібла, золота та міді із передбачуваною мікроструктурою. Результати дисертації використано при постановці лабораторних практикумів до курсів «Тонкоплівкові технології в мікроелектроніці», «Фізика тонких плівок» та «Фізика розмірних явищ», які читаються студентам факультету електроніки та комп'ютерних технологій ЛНУ ім. І. Франка.



## Запитання та зауваження

Поряд з великою кількістю цікавих з наукової та прикладної точок зору результатів, отриманих дисертантом, після вивчення роботи виникає ряд запитань, зокрема:

1. В роботі не зовсім чітко обґрунтовано вибір матеріалів сурфактантних підшарів, а також вибір саме золота, міді та срібла в якості експериментальних об'єктів плівок. Крім того в роботі не деталізовано механізми впливу сурфактантного підшару на структуру металевої плівки під час її конденсації, що не дозволяє узагальнити одержані результати на широкий клас матеріалів. Окрім того в роботі відсутня інформація про структуру сурфактантних покриттів.

2. Важливою частиною дисертаційної роботи є встановлення значень середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках металів різної товщини у залежності від масової товщини сурфактантного підшару. При цьому інформація про середній розмір кристалітів отримувалася як аналіз уширення ліній рефлексів на електроннограмах, так і використовуючи обробку прямих електронно-мікроскопічних зображень плівок. В роботі сказано, що використання цих методів дослідження дозволило отримати близькі результати, проте не було зроблено деталізації та обґрунтування такого твердження.

3. В літературному огляді автор аналізує можливі режими росту кристалітів при формуванні неперервної плівки, зокрема Фольмера-Вебера, Странского-Крастанова, та Франка-ван дер Мерві, а також вплив типу росту плівки на її провідність поблизу переходу метал – діелектрик в рамках теорії перколяції (2D та 3D режими росту). Хотілося б на основі аналізу величин критичного показника провідності чи питомого опору  $\gamma$  почути від автора оцінку впливу сурфактантних підшарів на механізм росту плівки.

4. В роботі варто було б більш чітко вказати, які розмірні ефекти, класичні чи квантові, мають домінуючий вплив на явища перенесення заряду в досліджуваних плівках, а також конкретизувати, де відбувається переважне розсіяння електронів, на границях зерен чи поверхні плівки.

5. Використання моделі Фукса-Зондгеймера для опису залежностей питомої провідності  $\rho$  та температурного коефіцієнту опору  $\beta$  від товщини плівки  $d$  можливе тільки за умови стабільності значень розмірів кристалітів  $D$  у площині підкладки. З якою точністю була дотримана ця умова для плівок різного складу та наявності сурфактантного підшару?

Вказані вище запитання не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшують їх наукову і практичну цінність, а також достовірність не впливають на обґрунтованість основних висновків.

## Висновок

Оцінюючи дисертаційну роботу Строганова Олега Вікторовича у цілому, слід підкреслити, що вона являє собою завершену, ґрунтовну, експериментальну, наукову

працю, в якій з достатньою повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу значної кількості літературних джерел та прискіпливого опису методів і процедур виконання експерименту і до детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних результатів та побудови моделей досліджуваних явищ. Отримані результати про розмірнотливість закономірності перебігу електрооптичних явищ у тонких металевих плівках є суттєвим вкладом дисертанта в розвиток ідей отримання функціональних матеріалів з заданими характеристиками та розробки мікро- та наноелектронних пристроїв.

Дисертація написана дуже послідовно, при викладі матеріалу збережено простоту та ємкість викладу, а також логічний зв'язок між окремими частинами роботи. Текст автореферату не суперечить змісту дисертації і чітко відображає всі без винятку основні наукові результати та положення, викладені в ній.

### Заключення

Дисертація Строганова Олега Вікторовича "Вплив підшарів германію на структуру та явища перенесення заряду в тонких плівках міді, золота та срібла" повністю відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а автор, – Строганов Олег Вікторович, заслуговує на присвоєння йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – Фізика хімія поверхні.

Офіційний опонент:

професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет

імені Василя Стефаника»,

доктор фізико-математичних наук, професор

В.О. Коцюбинський



Коцюбинський В.О.

Прикарпатський національний  
ім. Василя Стефаника  
03.02.2019  
10 01 19