

Відгук
офіційного опонента
про дисертацію Бігуна Романа Івановича
**“ЕЛЕКТРОННІ ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НАНОРОЗМІРНИХ
МЕТАЛЕВИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМАХ”**,
представлену до захисту на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук за спеціальністю
01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність тематики

Теперішній прогрес у мікро- та наноелектроніці, функціональній оптоелектроніці та в ряді областей плазмоніки безпосередньо пов'язаний з розвитком тонкоплівкових технологій, що ґрунтуються на створенні нанорозмірних металічних систем. В умовах стрімкого розвитку технологічної сфери, використання тонких металічних плівок постійно розширюється – від мобільної електроніки та СВЧ-техніки до оптики та сенсорики. При цьому відкриваються перспективи створення та вдосконалення не тільки нових приладів, а й цілих технологічних напрямків. Сучасний стан науки і техніки вимагає високоякісних нанорозмірних металевих плівок, це передбачає розробку науково-обґрунтованих методик і технологічних процесів їх виготовлення, та їх адаптацію до конкретного практичного застосування. В абсолютній більшості випадків, передбачається реалізація експериментів високого ступеня чистоти, які б дозволили отримати відтворювані та теоретично-прогнозовані електричні і оптичні характеристики плівок заданої товщини, що є передумовою розумного використання їх розмірних властивостей. Структурно-морфологічні характеристики, питомі електропровідні та оптичні характеристики, їх залежність від розмірних ефектів, якість та стан поверхні плівки, термо- та часостабільність властивостей є ключовими аспектами, що визначатимуть можливість практичного використання плівкової системи на практиці. Квантово-механічна природа носіїв струму у плівці під впливом розмірного ефекту суттєво змінить їх фізичні властивості. В області товщин електричносуцільних плівок металів, для яких середня довжина вільного пробігу електрона менша товщини плівки, виникає балістичне перенесення заряду, закономірності якого суттєво відрізняються від перенесення заряду у режимі класичного розмірного ефекту. Тому, тонкі металеві плівки представляють фундаментальний інтерес для фізики як об'єкти, на яких можна виявити нові квантово-механічні явища і закономірності.

Очевидно, що контрольоване формування тонких металевих плівок з наперед заданими структурою, електрофізичними та оптичними властивостями передбачає необхідність розробки методик відтворюваного формування цих систем з контрольованим набором властивостей та фізичну інтерпретацію і аналіз кореляції між цими властивостями. Тому, можна сформулювати ведучу ідею та завдання дисертаційної роботи Бігуна Р.І, об'єктом дослідження якої стали розмірні та температурні ефекти у нанорозмірних дрібнокристалічних плівках простих (Au, Ag, Cu) та перехідних (Ni, Pd, Cr, Mn) металів, сформованих на аморфній діелектричній поверхні молібденового скла чи вуглецю, в тому числі попередньо покритих поверхневоактивними слабопровідними підшарами сурми, кремнію та германію. В цьому розрізі актуальність тематики аналізованої дисертаційної роботи, акцент в якій зроблено на фіксації та фізичній інтерпретації розмірно - чутливих взаємозв'язків між структурними, електрофізичними та оптичними параметрами плівок досліджуваних металів, не викликає жодних сумнівів. Додатково важливість та актуальність тематики підтверджується її участю у науково-дослідній держбюджетній

тематиці Львівського національного університету імені Івана Франка. Зокрема, робота виконана в рамках реалізації проектів "Квантові розмірні ефекти в електронних властивостях тонких металевих плівок та адсорбційні явища на поверхні оксидних напівпровідників", "Квантові і класичні розмірні ефекти в явищах перенесення заряду в нанорозмірних одно- та двошарових системах", "Структура та електронні явища перенесення заряду у двокомпонентних плівкових системах в режимі квантового та квазікласичного розмірного ефекту".

Дисертація складається з вступу, шести оригінальних розділів, загальних висновків та списку літературних джерел (280 найменувань), її обсяг становить 298 сторінок тексту, який включає: 131 рисунок та 21 таблицю. Таким чином, всі вимоги щодо структури роботи та її обсягу були дотримані. Об'єм першого розділу становить 21 відсотків від основного тексту дисертаційної роботи, першого та другого розділів – 34 %, тобто вимоги щодо співвідношення об'ємів тексту витримані.

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

Акцент оглядового **першого розділу** зроблено на особливостях формування електричносуцільних плівок металів, аналізі явищ перенесення заряду в них та порівнянні існуючих моделей опису впливу розмірних ефектів на кінетичні процеси у тонких металевих плівках на основі класичного та квантового підходів. Також встановлено межі і критерії застосовності розглянутих моделей для опису результатів експериментальних досліджень. На основі зробленого літературного огляду окреслено проблемну область та сформульовано завдання дисертаційного дослідження. З літературних даних автором встановлено, що розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів тонких металевих плівок товщиною $d > 8-10$ нм зумовлені впливом поверхневого, зерномежового та об'ємного механізмів розсіювання заряду і можуть бути описані з допомогою квазікласичних теоретичних моделей.

Другий розділ дисертації присвячений детальному та ємкому опису технічних особливостей методики контрольованого формування плівок металів, яка застосовувалася в роботі. В основному, ця технологія ґрунтується на режимі "замороженої конденсації" з використанням поверхневоактивних слабопровідних шарів (Sb, Ge, Si), які послаблюють вплив явища коалесценції зародків кристалізації металевої фази, при температурах підкладки $T_{\text{під}}$ втричі менших за температуру плавлення матеріалу $T_{\text{пл}}$, який конденсує ($T_{\text{під}} < 0,3T_{\text{пл}}$, межа першої температурної зони модифікованого підходу Мовчана-Демчишина). Також висвітлено методику дослідження структурних, електричних, термоелектричних і оптичних властивостей металічних плівок. Зокрема, автором розроблено технологію формування аморфних, нанорозмірних плівок вуглецю в присутності платини, виготовлено плівковий термоопір і експериментальне обладнання для дослідження температурних залежностей опору та термо-е.р.с плівок, розроблено схему комутації для дослідження розмірних залежностей питомого опору плівок при *in situ* неперервному нанесенні металу. Варто зауважити, що сукупність цих методик дає вичерпну та взаємодоповнюючу інформацію, необхідну для розуміння (і опису) процесів транспорту заряду в нанорозмірних електричносуцільних металевих плівках.

У **третьому розділі** дисертаційного дослідження викладено та проаналізовано результати встановлення взаємозв'язків між структурою, морфологією та електропровідністю металевих плівок. Зокрема, використана автором методика режиму замороженої конденсації пари дозволила отримати електричнооднорідні полікристалічні металеві плівки товщиною 2-20 нм з кристалічною структурою, яка аналогічна до структури масивних металів за умови незалежності середніх лінійних розмірів кристалітів від товщини плівки. Зміна величини середніх лінійних розмірів

кристалітів досягалась шляхом вибору товщини попередньо нанесеного поверхневоактивного підшару. Важливим висновком третього розділу є встановлення розмірних умов ефективного використання цих підшарів, при яких досягається зменшення характерної масової товщини плівок, при якій їх можна вважати електросуцільним матеріалом. Як результат, було забезпечено формування нанорозмірних плівок металів товщинами у межах 2-3 нм з додатнім температурним коефіцієнтом опору.

Четвертий розділ стосується аналізу експериментальних даних розмірних залежностей питомого опору в рамках класичних теорій на основі моделей плоскопаралельного шару. Зокрема, досліджено розмірні залежності питомого опору, температурного коефіцієнту опору та диференціальної термо-е.р.с. металічних плівок різної товщини і різного розміру кристалітів. Автором проведено обчислення кінетичних параметрів у рамках класичних моделей, зроблено висновок про нижню межу товщини плівок, при якій можливе використання теорії внутрішньо-розмірних ефектів. У області балістичного розмірного ефекту (коли середня довжина вільного пробігу λ є більшою товщини плівки металу d) розмірні залежності питомої провідності $\sigma(d)$ не можуть бути описані виразами теорій класичних розмірних ефектів Намба та Віссмана, оскільки є відхилення у теоретичних розрахунках та експериментальних даних. Тому була здійснена спроба описати ці розмірні залежності на основі сучасних квантово-механічних підходів, використаних до опису балістичного перенесення заряду в плівках металів. На жаль, цей метод спрацює тільки на вузькому діапазоні товщин металічних плівок.

У **п'ятому розділі** автором, на основі теоретичного опису впливу поверхневих неоднорідностей на розмірну залежність електронної концентрації та використання больцманівської моделі при описі питомої провідності $\sigma(d)$ електросуцільних плівок металів, вдалось описати перехід від балістичного до квазікласичного транспорту заряду у всьому діапазоні товщин електричносуцільних металічних плівок.

Шостий розділ присвячений особливостям взаємодії диспергованих та електричносуцільних плівок простих металів (Au, Ag та Cu) з електромагнітним випромінюванням та впливу розмірних ефектів на ці явища. За допомогою перколяційного підходу, після аналізу розмірних залежностей коефіцієнта пропускання T в інфрачервоній області електромагнітного випромінювання, встановлено зменшення оптичної перколяційної товщини при зменшенні середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках металів. Показано, що перколяційна металічна плівка володіє унікальними оптичними властивостями, які проявляються у незалежності коефіцієнта пропускання T від довжини падаючої електромагнітної хвилі, встановлено взаємовідповідність між оптичною і електричною перколяцією. Автором на основі модифікованого підходу Френеля до опису поведінки електромагнітного випромінювання на ідеальній межі двох середовищ системи "повітря-плівка-скляна підкладка-повітря" розраховано показник заломлення n та коефіцієнт екстинції k досліджуваних плівок металів. Грунтуючись на матеріальних рівняннях Максвелла за допомогою моделі вільних електронів розраховано спектрально-розмірні залежності оптичного питомого опору. Вперше пояснено модель плоскопаралельного шару Тел-льє-Тосе-Шішар за допомогою внутрішнього розмірного ефекту. Зроблено висновок, що параметр міжзеренного тунелювання t при протіканні змінного електричного струму проявляє слабку залежність від падаючої електромагнітної хвилі, але залежить від середніх лінійних розмірів зерна D на відміну від протікання постійного струму в металічних плівках.

Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень

Аналіз отриманих експериментальних результатів дисертаційної роботи Бігуна Р.І. свідчить про високий рівень планування та реалізації експериментальних і теоретичних досліджень. Основне враження від роботи - цілісність та послідовність. Робота є завершеним дослідженням як з точки зору постановки експериментальних завдань, так і з позицій підбору використаних для інтерпретації теоретичних моделей. Усі експериментальні дані піддавались математичній обробці. Достовірність отриманих результатів забезпечується застосуванням цілого ряду взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів, зокрема оригінальних методик визначення температурних залежностей опору та термо-е.р.с (вимірювання при криогенних температурах зрідженого азоту та кисню), трансмісійної електронної мікроскопії та електронографії, атомно-силової мікроскопії та скануючої тунельної мікроскопії. Підтверджена точність визначення кінетичних коефіцієнтів є достатньо високою, зокрема похибка визначення питомого опору складає 3 %, абсолютної диференціальної термо-е.р.с. – 7 %, коефіцієнтів оптичного пропускання та відбивання – 5-6 %. З огляду на це, можна зробити висновок, що представлені у дисертаційній роботі експериментальні результати є **достовірними**. Інтерпретація експериментальних результатів відбувалася комплексно, з залученням загальноновизнаних та самостійно створених моделей. Критичний аналіз сукупності вказаних даних дозволив з'ясувати особливості впливу розмірних ефектів на кінетичні коефіцієнти електричносуцільних металічних плівок, сформованих на поверхні аморфних діелектричних підкладок. Основні результати, отримані в роботі, викладені автором в 38 статтях (з них 18 – у статтях, включених до міжнародних наукометричних баз), презентувалися на ряді міжнародних конференцій і пройшли необхідну апробацію. Тому, вважаю, що основні результати та висновки дисертаційної роботи Бігуна Р.І. є **науково-обґрунтованими**.

Наукова новизна

Автором дисертаційної роботи реалізовано комплексне експериментальне дослідження структури, морфології поверхні та електричних властивостей ультратонких металевих зразків, суміщене з теоретичною обробкою отриманих результатів на основі ряду моделей. Це дало змогу розробити та апробувати методики формування електричносуцільних об'єктів нанометрової товщини із заданою будовою та прогнозованими електрокінетичними характеристиками. Висвітлені в дисертаційній роботі результати досліджень дозволили отримати принципово нову, цілісну та несуперечливу інформацію в рамках досліджуваної проблематики. Зокрема, розглянуто вплив розмірних ефектів на структуру та параметри перенесення заряду в електричносуцільних нанорозмірних плівках простих та перехідних металів, нанесених на поверхню аморфної діелектричної чи вуглецевої підкладки, попередньо покритої шарами германію, кремнію чи сурми товщиною у декілька атомних шарів. Описано розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів у рамках сучасних класичних і квантових теорій транспорту заряду в металевих зразках. Розраховано параметри перенесення заряду у цих плівках та розроблено методику виготовлення плівкових металевих зразків із прогнозованою структурою та електрофізичними характеристиками.

Аналізуючи усі розділи дисертації Бігуна Р.І. можна стверджувати, що вона містить як окремі, так і загальні наукові положення і здобутки, що дозволили автору прийти до ряду важливих та вагомих висновків, серед яких, на мою думку, акцентую увагу на наступних:

1. автором розроблена методика керованого процесу росту металічних плівок із заданими характеристиками та середніми лінійними розмірами зерна, що досяглося через поєднання режиму замороженої конденсації та наявності поверхневоактивних підшарів слабопровідних речовин. Процедура здійснювалася при температурі підкладки, значення якої не перевищувало першої температурної зони модифікованого підходу Мовчана-Демчишина;
2. показано, що в нанорозмірних електричносуцільних плівках Cu і Au формування електронної структури, аналогічної електронній будові масивного металу, завершується при товщині плівки більшій ніж 5 нм.
3. на підставі аналізу розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів питомої провідності та термо-е.р.с електричносуцільних ультратонких плівок Ni, Pd та Cr доведено, що їх електронна будова ідентична електронній будові масивних зразків цих металів. Це відповідає завершенню формування s - і d -зон та виникає при товщинах плівок, більших за 4-5 нм.;
4. показано, що отримані на основі класичних теорій Намба і Віссмана та розвинутій балістичній моделі характеристики макроскопічних поверхневих неоднорідностей як факторів впливу на електропровідні параметри металевих плівок добре узгоджуються з результатами прямих досліджень морфології поверхні цих плівок.
5. розмірні залежності динамічного питомого опору ρ_{opt} тонких плівок металів у наближенні вільного електронного газу, описано на основі моделі внутрішнього розмірного ефекту підходу Тельє-Тоссе-Пішара. На основі аналізу цих підходів показано, що спектральні залежності коефіцієнта міжзеренного тунелювання t , в діапазоні довжин хвиль 1000-2500 нм, проявляють слабку спектральну залежність, а їхні значення задають середні лінійні розміри кристалітів та природу матеріалу металічної плівки.

Практична цінність

Отримані в процесі виконання дисертації результати, мають незаперечну наукову, технологічну та методичну цінність. Зокрема, автором отримано значний масив інформації про взаємозв'язок структури, морфології поверхні, електропровідних та оптичних характеристик тонких металевих плівок з врахуванням розмірних залежностей. Результати роботи мають вагу в сучасному матеріалознавстві, мікро-, наноелектроніці та наноплазмоніці у сфері виготовлення нанорозмірних з прогнозованою структурою та напередзаданими електричними та оптичними властивостями. Розроблена автором методика отримання полікристалічних ультратонких металевих плівок в умовах надвисокого вакууму дозволяє керувати середніми лінійними розмірами кристалітів та величиною поверхневих неоднорідностей. Це дає можливість отримувати відтворювані параметри кінетики перенесення заряду в широкому діапазоні товщин плівки металу. Автором доведено ефективність використання поверхневоактивних слабопровідних підшарів (германій, кремній, сурма) для зменшення товщини плівки металу, яка відповідає порогу протікання струму через плівку, що дозволяє очікувати розробку нових методик отримання провідних електричносуцільних металевих покриттів товщиною в декілька нанометрів.

Використання сучасних квазікласичних та квантових моделей для опису квантово-розмірних кінетичних коефіцієнтів перенесення заряду в металевих плівках різної товщини та складу дозволило розробити технологію створення провідних елементів із заданими електрофізичними властивостями. Результати дисертації використано при підготовці лабораторних практикумів до курсів «Тонкоплівкові технології в мікроелектроніці», «Фізика тонких плівок» та «Фізика розмірних явищ»,

які читаються студентам факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

Запитання та зауваження

Поряд з великою кількістю цікавих результатів, отриманих дисертантом, після вивчення роботи виникає ряд запитань, зокрема:

- 1) Важливою частиною дисертаційної роботи є встановлення значень середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках металів різної товщини, складу або характеристик сурфактантного шару. При цьому інформація про середній розмір кристалітів отримувалася як аналіз ушпирення рефлексів на електронограмах чи аналізу відповідних мікроструктурних знімків. В роботі сказано, що використання цих методів дослідження дозволило отримати «...узгоджуються між собою» (с. 109 дисертаційної роботи), проте не було зроблено подальшої деталізації та обґрунтування такого твердження. Варто зауважити, що необхідна додаткова аргументація щодо порівняння понять розмірів області когерентного розсіювання та розмірів острівця плівкової структури, осадженої на підкладку з парової фази.
- 2) В більшості випадків спостерігається чітко виражена асиметрія розподілу кристалітів у площині підкладки в залежності від їх лінійних розмірів (с.109 дисертаційної роботи). Не є достатньо зрозумілим, яким чином і на основі яких статистичних моделей розраховувалося середньозважене значення розмірів кристалітів та похибка такого визначення.
- 3) В третьому розділі роботи на рис. 3.15 подано АСМ зрізи поверхні плівок срібла, де затемнені ділянки відображають скляну поверхню, а світлі безпосередньо поверхню самої плівки. Яким чином проводили зрізи таких плівок, щоб не пошкодити поверхню скляної підкладки? З якою метою та яку інформацію, додатково до зменшення середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей, внаслідок впливу сурфактантних підшарів, можна отримати з аналізу рис. 3.15?
- 4) Використання моделі Фукса-Зондгеймера для опису залежностей питомої провідності ρ та температурного коефіцієнту опору β 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 типу поверхневоактивного слабопровідного підшару?
- 5) У розділі 5 (с.219 дисертаційної роботи) на рис. 5.5 подано розмірні залежності зведеної концентрації носіїв струму в плівці золота при різних значеннях середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей. З розмірного ходу цих залежностей ми спостерігаємо критичні товщини, при яких значення зведеної концентрації носіїв струму рівне нулю. Чим пояснюються ці результати розрахунку та яку фізичну поведінку електронної густини в плівці металу описує дана модель?

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

Висновок

Оцінюючи дисертаційну роботу Бігуна Романа Івановича цілком, слід підкреслити, що вона є завершеною ґрунтовною експериментальною науковою працею, в якій з достатньою повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу значної кількості літературних джерел та привабливого опису методів і процедур виконання експерименту, аж до детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних результатів та побудови моделей досліджуваних явищ. Отримані результати про закономірності явищ перенесення заряду у тонких металевих плівках є суттєвим вкладом дисертанта в розвиток ідей отримання функціональних матеріалів з напередзаданими характеристиками та розробки мікро- та наноелектронних пристроїв.

Дисертація написана послідовно, при викладі матеріалу зберігається логічний зв'язок між окремими частинами роботи.

Текст автореферату не суперечить змісту дисертації і чітко відображає основні наукові результати та положення, викладені в ній.

Заключення

Дисертаційна робота Бігуна Романа Івановича на тему «Електронні явища перенесення заряду в нанорозмірних металевих двокомпонентних плівкових системах» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт (ст. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р., зі змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), а її автор, – Бігун Роман Іванович, заслуговує на присвоєння йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – «фізика і хімія поверхні».

Офіційний опонент:

професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій
ДВНЗ «Іркарнатський національний університет
імені Василя Стефаника».

доктор фізико-математичних наук, професор

В. О. Кошчицький

