

## ВІДЗИВ

офіційного опонента про дисертацію Бігуна Романа Івановича  
«Електронні явища перенесення заряду  
в нанорозмірних металевих двокомпонентних плівкових системах»,  
яку подано на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук  
зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Дана дисертація стосується дослідження важливих для мікро- та наноелектроніки нанорозмірних дрібнокристалічних плівок простих (Au, Ag, Cu) і перехідних (Mn, Ni, Pd і Cr) металів, вирощених на аморфних молібденовій скляній або вуглецевій поверхнях та цих же поверхнях, але попередньо покритих поверхневоактивними слабопровідними підшарами Ge, Sb чи то Si.

Дослідження фізичних властивостей плівок металів є комплексною проблемою, що полягає у створенні нанорозмірних матеріалів із заданою мікроструктурою, вивченні взаємозв'язку між структурою та властивостями і, як наслідок, одержанні плівкових матеріалів із властивостями, які задовольняють вимогам сучасного рівня розвитку техніки та технології. Зростання інтересу до вивчення таких об'єктів зумовлено також реалізацією в них унікальних ефектів (наприклад, розмірної залежності енергетичного спектру електронів, розмірозалежних змін знаку термоелектрорушійної сили в плівках перехідних металів і теплопровідності плівок металів тощо), які відкривають нові можливості для створення різноманітних пристроїв наноелектроніки та спінтроніки з плівок металів із розмірозалежними фізичними властивостями. Нині розробка функціональних матеріалів із поліпшеними робочими характеристиками і параметрами та вивчення фізичних процесів у них є актуальним завданням плівкового матеріалознавства. А висвітлені в даній дисертації технології керованого формування плівок металів є перспективними для подальшої розробки метод керованого формування конденсатів тяжкотопких металів (зокрема, Ta, Re, Hf та інших), потрібних для сучасних галузей мікро- та наноелектронної техніки.

Незважаючи на численність експериментальних результатів стосовно дослідження розмірних ефектів у електрофізичних властивостях плівок простих і перехідних матеріалів, системного дослідження впливу поверхневоактивних слабопровідних шарів на їхні властивості немає. Практично відсутні праці, де було б наведено результати дослідження впливу цих підшарів на фізичні властивості плівок металів у широкому інтервалі їхніх товщин, а також підшарів германію, сурми чи кремнію. Слід зазначити, що температурні режими конденсації та формування тонких плівок металів з подальшим відпадом їх та режим експлуатації є важливими для прогнозування властивостей тонких електричносуцільних плівок металів. Аналіза експериментальних підходів до встановлення закономірностей розмірного впливу із розробленням і апробацією відповідних технологій формування плівок металів уможливають розв'язання багатьох із зазначених проблем. Зокрема, з'ясування природи зв'язку взаємочинних поверхневоактивних підшарів із поверхнею діелектричної підкладки та металевим конденсатом представляється цінним з точки зору контрольованого формування плівки металу. Націлена на вирішення цих питань в ідейному плані робота пана Р. І. Бігуна має виразну експериментальну та прикладну скерованість, оскільки досліджені тут плівкові системи мають перспективу застосування в якості омично-провідних та оптично-прозорих (в режимах класичного та балістичного перенесення заряду) нанорозмірних металевих конденсатів.

Враховуючи зазначене, виконану дисертаційну роботу можна визнати

актуальною з точки зору фізики функціональних елементів приладових наноструктур. Додаткові показники її актуальності проявилися в тому, що наукові дослідження дисертанта виконувалися в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт факультету електроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

Спрямованість тематики даної дисертаційної роботи було зумовлено й метою досліджень, яка полягала, насамперед, в розробці керованого формування структури, електрофізичних і оптичних властивостей нанорозмірних плівок металів завдяки експериментальному встановленню загальних закономірностей впливу розмірних і температурних ефектів на явища коалесценції зародків кристалізації, умови переходу від диспергованого до суцільного стану плівки металу, закономірності перколяційного переходу та термoeлектроорухійну силу плівок перехідних металів, у з'ясуванні розмірних ефектів у зонній енергетичній структурі плівок в режимі балістичного перенесення заряду, оптичних властивостях (в ІЧ-області довжин електромагнетних хвиль  $\lambda_0$ ) досліджуваних нанорозмірних конденсатів і впливу на вищезазначені явища поверхневоактивних слабопровідних підшарів Ge, Si та Sb. Для опису закономірностей перенесення заряду в металевих плівках особливу увагу було зосереджено на структурних критеріях використання сучасних моделей класичного та балістичного розмірного ефектів.

Отже, дисертація пана Р. І. Бігуна має достатній ступінь опрацьованості своїх структурних елементів, повноти, поглибленості та конкретності, а його дисертаційна робота містить елементи *новизни*. Розв'язання задач, поставлених у даній роботі, уможливило одержання наступних нових і цікавих (на мою думку) експериментальних і теоретичних результатів.

1. Реалізовано керування процесом приготування плівок металів із заданими середніми лінійними розмірами зерна завдяки використанню методик замороженої конденсації, поверхневоактивних підшарів слабопровідних речовин, які перешкоджають коалесценції зародків кристалізації металу, та вибору режиму термічної стабілізації за температур, близьких до верхньої межі першої температурної зони Мовчана–Демчишина (в якій температура підкладки приблизно у три рази менша за температуру топлення металу, що осаджується). Запропонована методика уможливила формування металевих конденсатів із заданими середніми лінійними розмірами кристалітів  $D$ , величини яких не залежать від товщини плівки металу  $d$ .

2. В рамках моделю класичного розмірного ефекту Фукса–Зондгаймера (й за аналогією з моделем Намби) для залежності питомого опору  $\rho(d)$  передбачено знакозмінну залежність температурного коефіцієнта опору  $\beta(d)$  досліджуваних плівок металів від середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей  $h$ .

3. Комплексним низькотемпературним дослідженням (у діапазоні температур 78–90 К) розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів (питомого опору  $\rho$ , температурного коефіцієнта опору  $\beta$  та абсолютної диференційної термо-е.р.с.  $S$ ) встановлено критичні «масові» товщини, за яких вони стають «геометричними», для ультратонких електричносуцільних плівок Cu й Au (від 5–6 нм) та Ni й Pd (від 3–4 нм).

4. На основі аналізу розмірних залежностей питомого опору  $\rho(d)$  та абсолютної диференційної термо-е.р.с.  $S(d)$  плівок показано, що в ультратонких електричносуцільних плівках Cu і Au формування електронної структури, аналогічної електронній будові масивного металу, завершується при товщині плівки біля 5 нм.

5. За розмірними залежностями кінетичних коефіцієнтів  $\sigma$  і  $S$  електричносуцільних ультратонких плівок Ni, Pd та Cr встановлено, що при товщи-

нах плівок, більших за 4–5 нм, електронна будова шарів ідентична електронній структурі масивних зразків цих металів, що відповідає завершенню формування *s*- і *d*-зон у плівках з них.

6. Встановлено, що ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму в досліджуваних металевих плівках не залежить від температури й товщини поверхневоактивного підшару та середніх лінійних розмірів кристалітів *D* (якщо  $5 \text{ нм} < D < 28 \text{ нм}$ ) у плівці, принаймні, для температурного діапазону 78–300 К, а задається лише сортністю (хемічним складом) речовини плівки — чи то Cu, чи Au, Ag, Mn, Ni, Pd, Cr.

7. Вперше розмірну залежність динамічного (в тому числі оптичного) питомого опору  $\rho_{\text{опт}}(d, \lambda_0)$  тонких плівок металів описано моделюванням внутрішнього розмірного ефекту в рамках теорії Тельє–Тоссе–Пішар. Показано, що для діапазону довжин падних по нормалі електромагнетних хвиль 1000–2500 нм коефіцієнти міжзеренного тунелювання (*t*) та розсіювання (*r*) носіїв струму проявляють слабку спектральну залежність, а рівні їхніх значень задаються лише фізичною природою речовини плівки та середніми лінійними розмірами кристалітів у ній.

Дисертація складається зі вступу, шістьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та одного додатку.

У *Вступі* обґрунтовано актуальність теми дослідження, показано зв'язок роботи з науковими темами факультету електроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка, визначено об'єкт, мету, завдання та методи дослідження, розкрито наукову новизну й практичне значення результатів роботи, особистий внесок автора в працях, опублікованих у співавторстві, охарактеризовано вірогідність, зазначено апробацію та впровадження результатів дисертації.

У *першому розділі*, що являє собою літературний огляд, на підґрунті використаної літератури систематизовано та проаналізовано дані про формування й властивості наномасштабних структур і матеріалів (в тому числі на основі двокомпонентних систем). Таким структурам і матеріалам на їхній основі присвячено широкий ряд експериментальних і теоретичних досліджень, проте залишається низка питань, відповіді на які мають додати розуміння особливостей формування плівок металів з потрібною структурою, механізмів перенесення заряду в нанорозмірних металевих плівках, вплив поверхневих неоднорідностей на явища перенесення заряду в них та їхні оптичні властивості, уможливити створення нових сенсорних пристроїв тощо. Розглянуто перспективи практичної застосовності нанорозмірних дисперсних і електричносуцільних плівок металів для мікроприладобудування та наноелектроніки.

*Щодо першого розділу є два непринципових зауваження.* 1) На жаль, в оглядовій частині не знайшли відображення вже відомі важливі закономірності впливу поверхневоактивних слабопровідних підшарів сурми, германію та кремнію на структуру плівок металів. 2) Є певні недогляди редакційного характеру; так, в цьому розділі (та й Вступі і наступних розділах дисертації) застосовано не найкращу українськомовну фізичну термінологію та жарґонові словосполучення, наприклад, чомусь «температура плавлення» (замість «температура топлення»), «плоска границя» (а не «пласка межа»), «зернограничне розсіювання» (замість «зерномежове розсіювання»), «кристалічна градка» (а не «кристалічна ґратниця»), «підкладка» (замість «підкладинка» чи то «підложжя»), «розпилення» (а не «розпорошення»), «протікання процесів» (замість «перебіг процесів»); також дуже багато виявлено й синтаксичних помилок у тексті та друкарських помилок у формулах (зокрема, у правій частині рівняння (1.15) в знаменнику замість часової змінної

$t$  має бути сталий параметер релаксації  $\tau$ ).

У *другому* розділі описано методи та методики одержання наноструктурованих плівкових матеріалів, дослідження їхньої структури (кристалічної ґратниці, середніх лінійних розмірів кристалітів, стану поверхні плівки металу), міряння розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів та особливостей впливу поверхневоактивних підшарів на структуру, електрофізичні й оптичні властивості досліджуваних металевих плівок.

До *другого розділу* є одне *непринципове зауваження*. На сторінці 113 написано, що оцінювання оптичних констант (показника заломлення  $n$  і коефіцієнта екстинкції  $k$ ) металевої плівки було здійснено за допомогою розвинутої методики на основі Френелевих співвідношень. Але самого опису методики розрахунку тут не було наведено.

*Третій розділ* присвячено ґрунтовному опису структури, електричного опору та перколяційних явищ у досліджуваних плівках металів, сформованих на чистій поверхні молібденового скла чи то поверхні, попередньо покритій підшарами поверхневоактивних слабопровідних речовин різної масової товщини. Структурні дослідження показали, що металеві плівки були однорідними полікристалічними зразками без переважальної орієнтації кристалітів. У плівках металів, осаджених на поверхню поверхневоактивних підшарів, домішкових або нерівноважних фаз не було виявлено. Металеві плівки, осаджені на поверхню поверхневоактивних речовин, є суцільними за менших товщин (залежно від масової товщини підшару) завдяки зменшенню середніх лінійних розмірів кристалітів і збільшенню щільності заповнення металом поверхні підкладинки. За результатами дослідження морфології поверхні плівок металів методами сканувальної тунельної мікроскопії на поверхні плівок виявлено макроскопічні поверхневі неоднорідності, середня амплітуда яких  $h$  у суцільних плівках чисельно близька до половини середнього лінійного розміру кристалітів:  $h \cong D/2$ . Виявлена кореляція між величинами  $D$  та  $h$  уможливорює прогнозувати величини вказаних параметрів у широкому діапазоні товщин плівок металів.

*Стосовно третього розділу* є *зауваження-побажання*. Було б цікаво дізнатися про точку зору здобувача як сформованого спеціаліста найвищої кваліфікації про можливі причини підтвердженої й тут (рис. 3.8 і 3.9 у дисертації та рис. 5 у авторефераті) практично слабкої залежності середніх лінійних розмірів  $D$  кристалітів у металевих плівках від їхньої товщини  $d$  (у діапазоні понад 2–4 нм), як для плівок, осаджених на аморфну підкладинку, так і для плівок, осаджених на таку підкладинку, попередньо покриту напівпровідниковим підшаром (товщиною у 2–3 нм).

*Четвертий розділ* дисертації стосується результатів дослідження впливу поверхневого та зерномежового розсіяння носіїв струму на розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок металів. Для плівок з різними лінійними розмірами кристалітів  $D$  було експериментально досліджено залежності питомого опору  $\rho$ , температурного коефіцієнта опору  $\beta$  та абсолютної диференційної термоелектрорушійної сили  $S$  від їхньої товщини  $d$ . Показано, що розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок при змінах  $d$  і  $D$  є результатом розсіяння на міжзеренних межах і зовнішніх поверхнях плівки, додаткового до фонового об'ємного розсіяння носіїв струму, наявного й у масивних зразках. Тут також наведено результати дослідження термо-е.р.с. плівок Ni, Pd та Cr, сформованих на скляній поверхні та поверхні, покритій поверхневоактивними підшарами. Їх пояснено на основі моделю, за яким у плівках перехідних металів є носії струму двох груп із різними ефективними масами, які рухаються незалежно по електронних і діркових траєкторіях. Цей модель уможливив пояснити розмірозалежну зміну знаку термо-

е.р.с. плівок Pd. Зазначу, що цікавим і новим є висновок про завершення формування  $s$ - і  $d$ -зон при товщинах, більших за 5 нм для плівок Au і Cu та товщинах понад 4–5 нм для плівок Ni, Pd та Cr. Також продемонстровано неспроможність наявних квантово-механічних моделей розмірного ефекту описати перехід від балістичного до квазикласичного режиму перенесення заряду.

*До четвертого розділу (та й наступного, 5-го) є два непринципових зауваження. По-перше*, на мій погляд, було б доречно, більш ґрунтовно пояснити адекватність застосованих відомих розв'язків кінетичного рівняння із відповідними межовими умовами саме для розглянутих плівкових систем на підкладках, а не обмежуватися лише посиланнями на використані при цьому класичні праці. *По-друге*, також доречним було б детальне обговорення проявів несферичності поверхні Фермі у розглянутих розмірних ефектах для кінетичних коефіцієнтів плівок як шляхетних, так і перехідних металів.

*П'ятий розділ* стосується уточнення та подальшого розвитку модельного підходу до опису перенесення заряду в плівках металів в режимах балістичного та квазикласичного розмірних ефектів і впливу на них макроскопічних неоднорідностей поверхні. Показано, що поверхневі неоднорідності спричиняють гасіння квазіосциляційної товщинної залежності кінетичних коефіцієнтів при балістичному перенесенні заряду, що проявляється у монотонному характері розмірної залежності тих коефіцієнтів. За допомогою запропонованого квантово-механічного моделю проаналізовано розмірну залежність енергетичного спектру електронів металевої плівки за наявності поверхневих неоднорідностей і передбачено можливий «пороговий» характер розмірної залежності питомої провідності цих плівок із врахуванням їхньої поверхневої товщинної нерівномірності та шерсткості. Показано придатність цього моделю до опису переходу від балістичного режиму перенесення заряду до квазикласичного у всьому діапазоні середніх товщин досліджуваних плівок простих і перехідних металів, що перевищують подвійну перколяційну товщину.

*Стосовно п'ятого розділу принципів зауважень немає*. Але цікавим (і новаторським!) було б обговорення наслідків припущенної тут незалежності розмірів поверхні Фермі для плівок шляхетних і перехідних металів від їхньої товщини.

У цікавому *шостому розділі* висвітлено особливості металевих плівок при взаємодії з ними електромагнетного випромінення із врахуванням розмірного ефекту в них. Досліджено коефіцієнти пропускання ( $T$ ) та відбивання ( $R$ ) у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300–2500 нм) для тонких плівок Au, Ag та Cu різної товщини, осаджених на чисту скляну поверхню та поверхню, покриту підшаром Ge масовою товщиною у 0,5 нм. Проаналізовано зв'язок між явищами оптичної й електричної перколяції у досліджуваних плівках металів. З'ясовано розмірні залежності коефіцієнта поглинання ( $A$ ) плівок золота та срібла, в яких виявлено максимальне ІЧ-поглинання в околі масових товщин оптичної перколяції. Іншим цікавим результатом є виявлена незалежність коефіцієнтів оптичного пропускання, відбивання та поглинання від довжини падаючого електромагнетного випромінення для плівок металів в околі перколяційного поглинання. В результаті значення вказаних оптичних параметрів залежать лише від хемічної природи матеріялу, середніх лінійних розмірів кристалітів у ньому та масової товщини, що відповідає оптичному перколяційному переходу.

*Щодо шостого розділу є такі зауваження*. 1) Потрібно було б ще в оглядовій частині дисертації описати наявні методики розрахунку показника за-

ломлення ( $n$ ) та коефіцієнта екстинкції ( $k$ ) плівок металів, а не проводити відповідну аналізу у вступній частині 6-го розділу. 2) Оскільки запропонована тут методика оцінювання коефіцієнтів  $n$  та  $k$  із явним урахуванням особливостей перколяційного переходу уможливорює спростити процедуру розв'язку, варто було б детальніше продемонструвати її використання для плівкових систем як шляхетних, так і перехідних металів.

Та сформульовані вище зауваження стосовно дисертації пана Р. І. Бігуна почасти носять дискусійний характер і не можуть понизити загальної оцінки результатів його роботи.

У цілому ця робота є самостійним і завершеним (в межах поставлених задач) кваліфікаційним дослідженням. Її автор одержав *оригінальні та трудомісткі* наукові результати. Представлені результати та розвинуті методики формування плівок металів із прогнозованими структурою, електрофізичними й оптичними властивостями здаються мені цілком фізичними та забезпечують обґрунтованість сформульованих наукових висновків.

*Вірогідність* одержаних наукових даних забезпечується: застосуванням сучасних метод формування й оброблення плівкових матеріалів, задіяним комплексом експериментальних метод для дослідження процесів у плівкових матеріалах, що базується на сучасних приладах; аналізом експериментальних даних для різного типу плівкових систем.

Крім того, на користь коректності ряду результатів свідчать їхня узгодженість із відомими з літератури експериментальними даними (одержаними іншими дослідниками інакшими методами) та кількісний збіг з наявними розрахунковими результатами (навіть у рамках інакших трактувань, але на основі моделей, адекватних щодо області явищ, які вивчаються).

Щодо практичної цінності маю зазначити, що одержані дані уможливають сформулювати фізичні уявлення про механізми протікання струму в режимах балістичного та квазикласичного розмірних ефектів. Результати дисертації можна використати для завбачення електрофізичних та оптичних властивостей плівок металів у нанорозмірному стані, а також у впровадженні відповідних знань у навчальний процес при викладанні дисциплін «Основи мікроелектроніки», «Електронні системи», «Наноматеріали і нанотехнології у приладобудуванні», «Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів» (у Львівському національному університеті імені Івана Франка та ін. ВНЗ) при підготовці магістрів-спеціалістів із розроблення й експлуатації електронних приладів і пристроїв мікро- та наноелектроніки.

Одержані результати можна також рекомендувати для використання у наукових групах і лабораторіях плівкового матеріалознавства таких установ як ХНУ ім. В. Н. Каразіна, НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», НТУ «ХПІ», СумДУ МОН України та ННЦ «ХФТІ», ІПМ ім. І. М. Францевича, ІФ, ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Фундаментальне значення дисертаційної роботи полягає у розвитку наукового напрямку досліджень фізичних процесів у наноплівкових матеріалах із прогнозованими структурою, електрофізичними й оптичними характеристиками.

Роботу побудовано логічно, в основному написано науковою українською мовою та структуровано відповідно до вимог ДАК МОН України щодо оформлення дисертацій.

Результати дисертаційної роботи викладено в опублікованих працях, принаймні, у 21 статті у фахових наукових журналах і збірниках наукових праць та патенті, оприлюднено на багатьох міжнародних конференціях.

Вміст і основні положення дисертації цілком і вірно відображено в авторефераті дисертації. Хоча маю зазначити, що тут також залишилося дуже багато друкарських помилок, зокрема, у написанні прізвищ відомих дослід-

ників і нерідко застосовано не найкращу українськомовну фізичну термінологію та жаргонові словосполучення, наприклад, чомусь «об'ємцентрована ґратка», а не «об'ємноцентрована ґратниця», «ступеню заповненості» замість «ступеня заповненості», «шорсткість поверхні», а не «шерсткість поверхні», «ефект Зеебека» замість «Зеебеків ефект» тощо.

#### ВИСНОВОК

Отже, дисертаційна робота пана Р. І. Бігуна є завершеним (у межах поставлених задач) науковим дослідженням; її виконано на рівні сучасної експериментальної фізики наноструктурованих і нанорозмірних плівкових систем і, певна річ, є корисним кроком у з'ясуванні впливу структури та морфології поверхні на електрофізичні й оптичні властивості досліджуваних плівок металів.

За актуальністю тематики, науковою новизною та значимістю одержаних результатів, їх обсягом, вірогідністю та ступенем обґрунтованості сформульованих наукових висновків і рекомендацій, повнотою їх викладу в опублікованих працях дисертаційна робота «Електронні явища перенесення заряду в нанорозмірних металевих двокомпонентних плівкових системах» задовольняє встановленим критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора наук, а саме, пп. 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, №1159 від 30.12.2015 та №567 від 27.07.2016). Тому я вважаю, що автор дисертації, пан Роман Іванович Бігун, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.18 фізика і хімія поверхні.

Виконуючий обов'язки директора  
Інституту металофізики  
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф.

В. А. Татаренко

