

Відгук
офіційного опонента
на дисертаційну роботу Бучковської Марії Дмитрівни
“*Металічний характер провідності в післяперколяційній ділянці товщин*
***ультратонких плівок металів з кубічною кристалічною ґраткою*”**,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико – математичних наук зі
спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Дисертаційна робота М.Д. Бучковської присвячена встановленню закономірностей впливу структури та морфології поверхні плівок марганцю, паладію, золота та міді, нанесених на аморфні підкладки C, Si, Ge, Sb, на товщинні залежності кінетичних коефіцієнтів в області перколяції струму в умовах прояву класичного та квантового розмірних ефектів для вироблення рекомендацій щодо приготування електропровідних шарів із наперед заданою будовою та електричними властивостями.

Розвиток сучасної електроніки неможливий без мікромініатюризації електронних систем з використанням нанотехнологій, зокрема без розробки методик формування стабільних покриттів субатомної товщини. Властивості ультратонких шарів можуть суттєво відрізнятися від властивостей відносно товстих шарів, які у даний час використовуються у мікроелектроніці. Ця відмінність перш за все зумовлена домінуючим впливом явищ на поверхні надтонкої плівки на її будову та електричні властивості.

Електропровідні суцільні металічні плівки нанометрової товщини широко застосовуються у інтегральних мікросхемах. Особлива увага приділяється вивченню і застосуванню металічних наночастинок на поверхні аморфних плівок напівпровідників, через керовану змінюваність їх властивостей при переході від діелектричного до провідного стану.

Враховуючи важливість розвитку і вдосконалення технології вирощування надтонких плівок металів з кубічною ґраткою, вирішальну роль кристалітів на поверхні та їх кластерів у формуванні електрофізичних властивостей, а також значення розмірних ефектів слід вважати темою дисертації безумовно **актуальною**. І необхідно підкреслити ще, що вивчення процесів формування плівки і переносу заряду в них залишається актуальним незважаючи на значну кількість публікацій по цій темі, оскільки в багатьох випадках результати різних авторів є взаємно суперечливими, зокрема значна кількість теоретичних моделей розмірного ефекту у плівках субатомної товщини.

Отримані автором експериментальні результати про процеси технологічного формування підсистеми кристалітів і їх кластерів на поверхні плівок металів кубічної сингонії в області перколяційного переходу, здійснений надійний кількісний опис кінетичних коефіцієнтів плівок з використанням сучасних класичних і квантових моделей для об'єктів нанометрового розміру характеризуються **науковою новизною і надійністю**.

Остання ґрунтується на використанні налагодженої технології вирощування і дослідження плівок, статистичній обробці результатів по значній кількості зразків і узгодженості з опублікованими даними. Такі результати мають **практичну значимість** в технології вирощування плівок, методиці високо вакуумних досліджень, а також для встановлення меж застосування класичних і квантових теоретичних моделей. Слід відзначити також актуальність використаних методів теорії протікання до узгодження результатів морфологічних і електрофізичних досліджень плівок у кілька атомних шарів.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів не викликають сумнівів, оскільки представлені в дисертаційній роботі наукові положення та висновки ґрунтуються на комплексних експериментальних дослідженнях нанооб'єктів: електрофізичних, рентгеноструктурних, методами електронної мікроскопії, СТМ і АСМ на сучасному експериментальному обладнанні, а також із залученням сучасних фізичних теоретичних уявлень при інтерпретації отриманих результатів. Проведено співставлення результатів, одержаних різними методами, а у випадку розбіжностей проаналізовано їх причини. Сформульовані в дисертаційній роботі висновки зроблені на основі комплексного аналізу досліджуваних фізичних явищ, всебічно аргументовані, пройшли достатню апробацію презентацією матеріалів дослідження на конференціях та в наукових публікаціях.

Дисертація **складається** з вступу, 4 розділів, загальних висновків та списку літератури. Загальний обсяг роботи – 158 сторінок, список використаних джерел налічує 182 найменування. Розглянемо послідовно найважливіші результати та помічені недоліки роботи.

Робота оформлена і виконана в класичному варіанті, тобто спочатку наводиться літературний огляд, в якому представлені класичні і квантові моделі розмірного ефекту у плівках біля перколяційного порогу, а далі методика експериментальних досліджень в процесі вирощування, а також після ростового дослідження структури плівки і морфології поверхні (третій розділ), у четвертому розділі обговорюються отримані результати і узгоджуються з наявними теоретичними моделями, наприкінці подано висновки і перелік цитованої літератури.

Відносно **літературного огляду** можна констатувати, що він достатньо повно відображає теперішній стан опису розмірних ефектів у тонких гранульованих і суцільних плівках металів. На основі моделі протікання обговорено процеси переходу від активаційного до балістичного механізмів протікання електричного струму. З аналізу випливає, що для опису ефекту розмірного квантування в кластерах металічних кристалітів, зумовленого просторовим обмеженням руху носіїв, краще використовувати квантові механічні моделі, що враховують просторову

неоднорідність тонких плівок.

В методологічній частині наведено основні характеристики речовин, використаних у дослідженнях, стисло і разом з тим доволі детально описано методики виконання експериментів та проведення аналізу одержаних об'єктів.

У третьому розділі роботи “ Вплив процесів зародження і росту плівок на механізми перенесення заряду в ультратонких плівках металів ” наведено результати дослідження впливу аморфних поверхневих шарів германію, кремнію або сурми різної масової товщини на структуру, морфологію поверхні та електричні властивості плівок металів з метою розробки методик формування суцільних плівок металів якнайменшої товщини із заданими лінійними розмірами кристалітів, тобто з передбачуваними особливостями поверхневої неоднорідності і величинами кінетичних коефіцієнтів, що характеризують явища перенесення заряду в таких плівках. Вплив атомів поверхневих речовин на формування плівки у початковій фазі конденсації зводиться до створення ковалентного зв'язку з атомами металу і таким чином до запобігання коалесценції зародків металевої фази на поверхні підкладки.

У результаті трансмісійних електроннографічних досліджень структури плівок металів показано, що сформовані на основі описаної методики, плівки металів є однорідними, полікристалічними шарами металів. Переважаючої орієнтації кристалітів, сторонніх фаз, а також з'єднань металів з речовинами підкладок не виявлено. Параметри кристалічної ґратки конденсатів металів з точністю не гіршою за 0,001 нм співпадають з параметрами ґратки масивних металів.

Висновки про мікроструктуру плівок металів зроблено як на основі електроннограм за розширенням ліній дифракційних кілець, так і з аналізу мікрофотографій, отриманих в електронному мікроскопі (за розподілом кількості кристалітів відповідної площі в площині, паралельній підкладці). Показано, що значення середніх лінійних розмірів кристалітів D , знайдені різними методами, добре узгоджуються між собою.

Дослідження структури плівок методами трансмісійної електронної мікроскопії показало, що у початковій фазі росту плівки на поверхні підкладки формуються достатньо дрібні кристаліти, які при зростанні масової товщини шару збільшують свої розміри. Особливістю формування плівки металу на поверхні підшару поверхневого активного матеріалу є поява у початковій фазі росту плівки дрібніших кристалітів, ніж у випадку конденсації металу на чистій підкладці. Зростання лінійних розмірів кристалітів D також має місце при збільшенні масової товщини плівки металу, однак цей ріст розмірів кристалітів суттєво слабший. У результаті плівка на поверхні підшару стає суцільною при товщині меншій, ніж на чистій поверхні підкладки.

З результатів дослідження морфології поверхні методами тунельної та атомно-силової мікроскопії виявлено існування на поверхні плівок поверхневої неоднорідності, амплітуда якої h у суцільних плівках близька до половини середніх лінійних розмірів кристалітів: $h \sim D/2$.

Для всіх досліджуваних плівок металів величина показника степеня γ не перевищувала $\gamma = 1,3$, що відповідає 2D механізму перколяції і є свідченням поступового заповнення порожнин, які існують в проміжках провідних містків, створених контактними дотиками кристалітів.

Четвертий розділ дисертації “**Явища перенесення заряду в нанорозмірних плівках марганцю, паладію, золота та міді**” присвячено аналізу розмірних залежностей питомого опору ρ (питомої провідності σ) при різних температурах плівок Au, Cu, Pd та Mn, нанесених на чисте поліроване скло та скло, попередньо покрите підшарами поверхневих активних речовин (Ge, Sb або Si), з допомогою сучасних класичних та квантових теоретичних моделей з метою вибору моделі, яка дасть можливість надійно прогнозувати властивості плівок у досліджуваних діапазонах товщини. Структурні дослідження показали, що середні лінійні розміри кристалітів у плівках різної товщини, одержаних з використанням описаних у розділі 2 експериментальних методик, не залежать від товщини плівки металу, що є важливим фактором для можливості використання класичних теоретичних моделей для опису розмірних кінетичних явищ у плівках.

Використання підшару поверхневої активної речовини дозволяє знизити мінімальну товщину, при якій плівка стає суцільною. Зокрема для плівок відносно легкоплавких металів (мідь, золото) така можлива мінімальна товщина рівна 5-6 нм, а для термічно стабілізованих плівок марганцю та паладію – 3- 4 нм.

У випадку використання моделі плоского паралельного шару для трактування експериментальних результатів розмірні залежності $\rho(d)$ перетворювали в лінійні. Для термічно стабілізованих плівок золота, міді, паладію та марганцю на підшарах досліджуваних поверхневих активних речовин отримано залежності, що задовольняють цій моделі.

Вплив меж зерен (кристалітів), що є основними об'ємними центрами розсіювання в дрібнокристалічній плівці, проаналізовано в рамках теорії Тосе-Тельє-Пішара.

Виявилося, що при зменшенні товщини вирази, отримані на основі теоретичних моделей Намба та Віссмана, непридатні для опису експериментальних даних $\rho(d)$, що зумовлено як недосконалістю моделей класичного розмірного ефекту, зокрема нехтуванням структурними змінами у плівці металу та впливом розмірного ефекту на енергетичний спектр електронної підсистеми. Коли товщина плівки d стає сумірною

довжині хвилі де-Бройля електронів провідності λ_D , енергетичний спектр електронів стає дискретним. В такому випадку проявляється квантовий розмірний ефект.

Згідно з квантово-механічним підходом на розмірних залежностях питомої провідності плівок повинні спостерігатись осциляції з періодом, що дорівнює половині довжини хвилі де-Бройля електрона. У досліджуваних плівках металів експериментально осциляції не спостерігалися, що зумовлено як недостатньою точністю вимірювання величин (в першу чергу товщини плівки), так і тим фактом, що розсіювання електронних хвиль поверхнею полікристалічної плівки некогерентне.

Таким чином, запропонована модель квантового перенесення заряду в плівках металів дозволяє достатньо добре кількісно прогнозувати розмірні залежності питомої електропровідності дрібнокристалічних плівок. Значення параметрів поверхневих неоднорідності металевих плівок, нанесених на підшари поверхневих активних речовини, залежать від типу матеріалу та від масової товщини проміжного шару. При збільшенні масової товщини підшару (1-6 нм) спостерігається тенденція до зменшення розмірів поверхневої неоднорідності.

На завершення в розділі обговорено принципи побудови підходу до створення технологій приготування дрібнокристалічних плівок металів з бажаними структурою, морфологією поверхні та передбачуваними параметрами перенесення заряду.

Попри загальну високу оцінку роботи слід визначити її деякі упущення та висловити наступні зауваження і рекомендації:

1) В роботі досліджено чотири різних метали на двох типах підкладок з чотирма типами поверхнево активних шарів для осадження тонких плівок. Нажаль ні у загальних висновках до дисертації, ні у тексті самої дисертації чи авторефераті не підсумовано переваги чи вади жодної з розглянутих комбінацій, не зроблено висновку, яка з них, на погляд дисертанта, є найбільш стабільною відносно деградації.

2) На стор. 50 при описі результатів розшифрування мас-спектрометричних досліджень залишкових газів у приладі спостерігається ряд неточностей: аргон ($M=40$ і $M=20$), азот і CO ($M=28, 14, 12$).

3) Залежності часток площі (гістограми) рис. 3.17 представлені у відносних одиницях, нормування на максимальне значення розподілу, хоча на осях стоїть підпис % (відсотки), що передбачає нормування до площі під графіком. З наведених залежностей складно відновити вклад найімовірнішого розміру зерен.

4) В третьому розділі (стор. 98) наводяться результати досліджень провідних властивостей плівок, при цьому частина залежностей подається як $\rho(d)$, а частина $R_{\square}(d)$. Це утруднює порівняння отриманих експериментальних даних і сприйняття матеріалу, тому треба б було подавати залежності у єдиних координатах.

5) Термін макроскопічні неоднорідності (ст. 73, 120) використано не вдало для неоднорідності розміром ~ 2 нм близьким до сталої ґратки $\sim 0,4$ нм. Макроскопічний - категорія, яка вживається у фізиці для опису систем, які складаються з великого числа часток і мають розміри, що набагато перевищують розміри атомів.

Вказані вище зауваження і рекомендації не є кваліфікаційними і тому не знижують загальне позитивне враження від роботи. Робота логічно викладена, містить чітко виписані вступні частини в кожному розділі і науково обґрунтовані висновки.

Сформульовані в дисертації положення та висновки представлені у 20 наукових публікаціях, серед яких 9 статей, опублікованих у фахових виданнях, і 11 тез доповідей на Українських та міжнародних наукових конференціях. Публікації повністю відповідають змісту дисертаційної роботи.

Автореферат за змістом відповідає дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота **Бучковської Марії Дмитрівни** "Металічний характер провідності в післяперколяційній ділянці товщин ультратонких плівок металів з кубічною кристалічною ґраткою", є завершеною науковою працею і за актуальністю та об'ємом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладеним в "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07 2013 № 567, що пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор Бучковська Марія Дмитрівна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 - фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,
професор кафедри фізики і хімії твердого тіла
ДВНЗ "Прикарпатський національний університет"
доктор фізико - математичних наук, професор

Салій Я.П. Салій Я.П.

