

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук, профессора, профессора физического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» Владимира Анатольевича Кульбачинского на диссертационную работу Демидова Евгения Владимировича «ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ КВАНТОВОГО И КЛАССИЧЕСКОГО РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ВИСМУТА», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Актуальность работы. Квантовый размерный эффект сначала был предсказан теоретически, а его первое экспериментальное наблюдение было сделано Ю.Ф. Огриным, В.Н. Луцким и М.И. Елинсоном в 1965 г. В работе этих авторов при исследовании эффектов переноса в тонких пленках висмута была получена осцилляционная зависимость удельного сопротивления, магнетосопротивления и константы Холла пленок от толщины, как это и предсказывалось в теории квантового размерного эффекта. Независимо в 1966 г. квантовый размерный эффект наблюдали А. Фаулер и др. при исследовании эффекта Шубникова–де Гааза в инверсионных каналах кремниевого МДП транзистора. В настоящее время квантовый размерный эффект составляет основу физики низкоразмерных систем. За обнаружение квантового размерного эффекта авторам, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон, В.Б.Сандомирский, Ю.Ф.Огрин, был выдан диплом об открытии № 182 от 25.10.1978 г. В представленной диссертационной работе проведен учет вкладов поверхности и границ кристаллитов в ограничение подвижности носителей заряда, учет вкладов поверхности, границ кристаллитов и механических деформаций в изменение концентрации носителей заряда. Это позволило непротиворечиво интерпретировать наблюдаемые в рамках работы и описанные в литературе закономерности проявления квантового размерного эффекта в гальваномагнитных свойствах тонких пленок висмута. Этим обоснована актуальность диссертационной работы Демидова Е. В.

Общая характеристика диссертации. Основные научные результаты, полученные автором, и их новизна. Целью работы является установление

закономерностей изменения гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок полуметаллов в условиях размерных эффектов на примере тонких пленок висмута. Результаты работы неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований, вошедших в диссертацию, автором опубликовано 68 печатных работ, из них 33 статьи в журналах из списка ВАК, 1 монография, 4 патента РФ.

Работа состоит из введения, 5 глав, выводов; содержит 120 рисунков, 6 таблиц. Список используемой литературы включает 308 наименований.

Во введении обоснована актуальность тематики, сформулирована постановка задачи и определены основные цели работы, показана их научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад автора и кратко изложена структура диссертации.

В главе 1 содержится обзор литературы, посвященной описанию кристаллической структуры и ее симметрии, особенностях химической связи, структуре зоны Бриллюэна, энергетическом спектре носителей заряда висмута, теории классического и квантового размерного эффекта, эффекта слабой локализации электронов. Отражено современное состояние исследований явлений переноса в тонких пленках полуметаллов, полученных ранее другими авторами. Отмечу, что на основании анализа данных научной литературы автором сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

В главе 2 содержится краткая теория процессов роста тонких пленок и описание различных методов получения тонких пленок: метод термического испарения в вакууме, молекулярная лучевая эпитаксия, импульсное лазерное осаждение, магнетронное распыление, электроосаждение и др. Отражены преимущества и недостатки данных методов. Рассказывается о различных возможностях улучшения структуры пленок: отжиг, зонная рекристаллизация под защитным покрытием. Показано, что для получения крупноблочных пленок висмута с плоскостью (111) с размерами блоков более чем на порядок превышающими их толщину оптимальным является использование подложки из

слюды (мусковит) и метод термического испарения в вакууме с температурой подложки 140°C и отжигом при температуре 240-260°C в течении не менее 30 минут.

Методом дискретного термического испарения в вакууме с последующей зонной перекристаллизации под защитным покрытием автором получены многокомпонентные монокристаллические легированные теллуром пленки висмута и пленки твердого раствора висмут-сурьма, толщиной 0,3 - 1 мкм с равномерным распределением компонентов по объему. Ранее данная методика использовалась только для получения монокристаллических пленок чистого висмута.

В данной главе приведено описание используемых методов контроля структуры тонких пленок (атомно-силовая и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ) и разработанных новых способов измерения размеров кристаллитов, их взаимной кристаллографической ориентации в блочных пленках висмута методом атомно-силовой микроскопии с применением избирательного химического травления или декорирования. Также для пленок толщиной меньше 100 нм представлен высокоточный метод определения их толщины с помощью избирательного химического травления и атомно-силовой микроскопии, разработанный в рамках исследования.

Приведено описание используемых в работе методов контроля состава тонкопленочных образцов: времяпролетная масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ (по изменению межплоскостных расстояний в зависимости от содержания сурьмы в твердом растворе висмут-сурьма), рентгенофлуоресцентный анализ. Для рентгенофлуоресцентного анализа тонких пленок критически важным является наличие тонкопленочных эталонов состава. В рамках исследования совместно с В.А. Комаровым разработан относительно простой способ изготовления эталонов для рентгенофлуоресцентного анализа состава тонких пленок малокомпонентных твердых растворов и сплавов. Представленные в главе методы использовались для проведения исследований, описанных в последующих главах.

Глава 3 посвящена описанию результатов исследования гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок чистого висмута и висмута, легированного теллуром. Отдельные, наиболее важные для темы диссертационного исследования результаты приведены по электрическим свойствам пленок твердого раствора висмут-сурьма.

Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства в тонких пленках в значительной степени определяются структурой пленки — кристаллографической ориентацией осей блоков относительно подложки и степенью совершенства структуры (размерами блоков, их взаимной ориентацией, количеством точечных дефектов).

Для определения вклада границ кристаллитов в рассеяние носителей заряда в пленках висмута были исследованы гальваномагнитные и термоэлектрические свойства в пленках висмута толщиной 300 нм, имеющих различные размеры кристаллитов и монокристаллической пленки такой же толщины. Размеры кристаллитов варьировались путем изменения температуры подложки в процессе получения пленок.

В главе 4 приводятся обширные экспериментальные данные. В рамках данной работы установлено, что в пленках висмута реализация классического размерного эффекта связана с уменьшением подвижностей носителей заряда при взаимодействии с поверхностью, границами блоков и хиллоков. В рамках данной работы установлено, что в пленках висмута, имеющих размер кристаллитов на порядок больше, чем толщина пленки, ограничение подвижностей электронов связано, в основном, с взаимодействием с поверхностью пленки, а подвижностей дырок — с взаимодействием с границами блоков.

Установлено также, что, контролируя ограничение подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов, можно изменять значения термоэдс пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма в широком диапазоне и даже сменить знак с отрицательного на положительный. Уменьшение толщины пленок висмута на слюде приводит к возрастанию концентрации носителей заряда, обусловленной увеличением вклада

дополнительной концентрации, связанной с наличием свободной поверхности, границами кристаллитов и хиллоков. При этом возрастание концентрации носителей заряда, для толщин меньше 25 нм, происходит с более сильным ростом концентрации дырок, по отношению к электронам.

Квантовый размерный эффект уменьшает концентрацию носителей заряда и относительно линейной зависимости n от $1/d$, характерной для толщин пленок, при которых квантовый размерный эффект не проявляется.

В главе 5 рассматриваются особенности проявления квантового размерного эффекта и изменение зонного спектра носителей заряда в тонких пленках висмута. Автор обнаружил рост концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленки висмута, что приводит к уменьшению длины волны де Бройля электронов и соответственно уменьшению периода осцилляций сопротивления вследствие квантового размерного эффекта.

При достижении толщины пленки висмута (111) большего значения, чем длина свободного пробега электронов, в данной пленке, в направлении оси C_3 квантовый размерный эффект пропадает. Данная толщина достаточно чувствительна к структуре пленки висмута и условиям ее получения.

На основании данных об увеличении концентрации носителей заряда при увеличении толщины пленок висмута (111), установлено изменение положения энергетических экстремумов зонной структуры тонких пленок висмута толщиной меньше 100 нм. Близость значений положения экстремума зоны проводимости в пленке висмута толщиной 15 нм, полученного в рамках квадратичной модели на основе измеренных электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств, и значения для поверхности (111) висмута, полученного расчетом из первых принципов электронной структуры с учетом спин-орбитального взаимодействия, указывает на то что в пленках висмута с поверхностью (111) основным механизмом формирования дополнительной концентрацией носителей заряда является наличие поверхностных состояний в зонной структуре поверхности (111) висмута.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации. Результаты, полученные автором, новы и обоснованы. Общие выводы и выводы к каждой главе четко сформулированы. Достоверность полученных результатов, а также большой личный вклад автора на всех этапах выполнения исследования не вызывает сомнений.

Полученные результаты в области квантового и классического размерных эффектов базируются на комплексном исследовании электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок висмута в широком диапазоне толщин пленок и условий их получения, выполненном при одновременном детальном контроле структуры и толщины исследованных образцов, синтезированных при непосредственном участии автора. Установленная роль поверхности и дефектов структуры в изменении концентрации носителей заряда может стимулировать дальнейшие исследования природы электронных состояний в узкозонных полупроводниках и полуметаллах, обусловленных свободной поверхностью и дефектами структуры.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений, достаточно отметить 4 полученных патента.

В то же время, имеются некоторые **замечания к работе.**

- 1) Казалось бы, что вся методика собрана в главе 2, но глава 3 опять начинается с методики исследований. Мне кажется, что все методы надо было собрать во второй главе.
- 2) На многих рисунках не указаны доверительные интервалы. При этом проведены сплошные линии и непонятно почему эти линии проведены именно так, а не иначе. В качестве примера см. рис. 2.21, 2.24, 2.28-2.30. Особенно характерен рис. 3.8 с ломаной линией, которая не соединяет точки.
- 3) Не обсуждается, почему коэффициент Холла в некоторых пленках может принимать отрицательные значения. В чем физическая причина этого?
- 4) Автор утверждает, что в полупроводниковых тонких пленках сопротивление уменьшается при уменьшении их толщины. Однако из рис. 3.20, на который он

ссылается, при температуре 140 К сопротивление пленок растет при уменьшении толщины.

5) К сожалению, автор не привел схему перестройки зонной структуры сплавов BiSb в зависимости от состава. А это было бы крайне полезно, так как приводятся данные и для этих сплавов.

6) Очень обширный материал. Очень много экспериментальных зависимостей, например термоэдс. Приводятся соответствующие формулы. Мне кажется, что было бы полезно попробовать смоделировать эти зависимости и сравнить с экспериментальными данными для разных механизмов рассеяния носителей заряда.

7) Есть интересные выражения в тексте, например «с ростом размеров кристаллитов значение коэффициента Холла стремится к более положительным значениям» стр. 145. К сожалению, есть опечатки, даже в заголовках – стр. 177, 184.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления о представленной диссертационной работе и не уменьшают ее ценность. Автореферат, а также опубликованные работы в рецензируемых изданиях по теме диссертации отражают в полном объеме ее содержание.

Заключение. Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой разработаны теоретические положения по установлению закономерностей изменения гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок полуметаллов при квантовом и классическом размерных эффектах, совокупность которых можно квалифицировать как существенное научное достижение в области физики низкоразмерных структур на основе полуметаллов и узкозонных полупроводников. Все результаты, полученные соискателем, достоверны, а выводы обоснованы. Диссертационная работа «Электронные явления переноса в условиях квантового и классического размерных эффектов в тонких пленках висмута» соответствует критериям пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства от 24.09.2013 г. № 842 в

действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор Демидов Евгений Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика твердого тела», профессор, профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Кульбачинский Владимир Анатольевич

Контактные данные: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, МГУ, Физический факультет, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости; тел.: +7 (495) 939-11-47; e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru ; web-сайт: <https://msu.ru/>

Я, Кульбачинский Владимир Анатольевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации и оформления аттестационного дела Е.В. Демидова

 В.А. Кульбачинский

Подпись В.А. Кульбачинского удостоверяю:

Декан физического факультета МГУ

профессор



 В.В. Белокуров

20.03.2025