

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу КАРБІВСЬКОЇ Любові Іванівни «Електронні властивості та механізми впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів» на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Науково-технічна революція, яка є характерною рисою сьогодення, в багатьох відношеннях є наслідком розвитку та успіхів фундаментальних досліджень в галузі нанонауки. В цьому сенсі наноструктури на основі металів є одними з найбільш актуальних серед запитів сучасних нанотехнологій, зокрема, в наноелектроніці, нанобіоніці, наномедицині, приладобудуванні тощо.

Дослідження моношарових металевих плівок на поверхнях напівпровідників є важливим напрямком розвитку фізики поверхні та фізики конденсованого стану в цілому. Так, наприклад, у 2007 році Альберт Ферт і Пітер Грюнберг отримали Нобелівську премію за відкриття GMR-ефекту (*гігантського магнітного опору*) у тонких шаруватих плівках з феромагнітних і провідних немагнітних металів, що відкрило можливість значного збільшення ємності комп'ютерних жорстких дисків при зменшенні їх габаритів. Можна очікувати, що подальші дослідження особливостей формування металевих наноструктур на напівпровідникових монокристалічних поверхнях відкриє ще більше перспектив для вдосконалення відомих та створення принципово нових технологій наноелектроніки.

Створення та дослідження наноструктурованих матеріалів є одним із напрямків цілеспрямованого отримання об'єктів із заданими фізико-хімічними властивостями. Вивчення процесів наноструктурування в металічних системах, зокрема, аморфних металевих сплавах, є важливим напрямком фізики твердого тіла, оскільки явища структурної релаксації супроводжуються на практиці виникненням в них унікальних фізико-хімічних властивостей.

Цілеспрямований синтез нанокомпозитів, зокрема, на основі вуглецевих наноструктур та нанодисперсного апатиту кальцію, є вдалим вибором напрямку досліджень, оскільки є перспективним для створення, зокрема, нових типів матеріалів біомедичного призначення, що можуть поєднувати як унікальні властивості компонентів, так і характеризуватись новими, специфічними, обумовленими міжфазною взаємодією складових.

Із викладеного слідує, що наноструктури становлять значний інтерес як з точки зору фундаментальної науки так і різноманітних практичних використань. Особливе місце в їх сімействі належить 0D-, 1D-, 2D- та 3D –вимірним, що пояснюється особливостями реалізації в них квантово-розмірних ефектів.

Дисертаційна робота Карбівської Л.І. має безпосереднє відношення до зазначеного наукового напрямку, а тому є важливою та *актуальною*.

Наноструктури металів та металооксидів є досить складними об'єктами, умови формування, стабільність, фізичні і хімічні властивості яких визначаються не лише атомним остовом і типом упорядкування, але і наявністю різного роду недосконалостей. Одними з найважливіших сучасних інструментів вивчення структури та властивостей нанорозмірної речовини є зондові методи, зокрема, надвисоковакуумна сканувальна зондова тунельна мікроскопія з атомною роздільною здатністю (СТМ) та зондова тунельна спектроскопія (СТС).

Саме їх було обрано автором як основні для розв'язання поставлених в роботі завдань. Всі вимірювання за допомогою СТМ здійснювались у надвисокому вакуумі. Ця обставина значно ускладнює постановку та проведення експериментів, проте водночас збільшує цінність одержаних результатів, оскільки дозволяє досягти високої чистоти поверхні.

Окрім зондових методів було використано методики рентгенівської електронної спектроскопії, рентгенівської емісійної спектроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії.

Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків та списку літератури, що складається з 344 найменувань. Огляд літератури у *першому* розділі допоміг ідентифікувати найбільш цікаві поверхнево нанесені наноструктури металів, розкриттю механізмів наноструктурування, можливих практичних застосувань об'єктів дослідження. В результаті були сформульовані задачі роботи, які вирішувались в наступних розділах.

У *другому* розділі наведені експериментальні та теоретичні методи досліджень фізичних властивостей наноструктур. Наведено детальний опис методики зондової тунельної спектроскопії, що була інстальована автором на базі серійного високовакуумного зондового мікроскопу фірми Jeol.

*Третій* розділ присвячено вивченню наноструктур Cu, Ag, Au, Ni та In на монокристалічних поверхнях кремнію при їх термічному нанесенні. Досліджено механізми формування наноструктур благородних металів, нікелю та індію на поверхнях монокристалу кремнію Si (111)7x7 та Si (110) при багатостадійному термічному нанесенні. Отримано самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7 та описано механізми їх формування. В цьому ж розділі наведено дані щодо утворення лусочкових моношарових структур золота та опис механізму їх формування, а також результати досліджень плівок срібла на поверхні Si (111)7x7.

Досліджено злиття 2D кластерів благородних металів з появою топологічних неоднорідностей глибиною у половину розміру атома.

Особливу увагу викликають експерименти з візуалізації змін картини поверхні Si (111)7x7 при нанесенні на поверхню 0D наноструктур нікелю від напруги зміщення.

Досліджено морфологію наноструктур та встановлено нанотрибологічні параметри субшорсткості для трансформованих поверхонь нікелю і благородних металів. Запропоновано методику стабілізації властивостей поверхні монокристалу Si (111)7x7, як у надвисокому вакуумі так і за нормальних умов, що може мати суттєве практичне значення.

Методом тунельної спектроскопії вивчено густину електронних станів на міжфазній границі покриття індію на поверхні масивного зразка кремнію.

У *четвертому* розділі продовжено дослідження наноструктур Cu та Au на монокристалічних поверхнях InSe (0001) та GaSe (0001) при термічному нанесенні металу.

Для монокристалів InSe та GaSe є характерною слабка ван-дер-ваальсова взаємодія між шарами, що обумовлює інтерес до вивчення взаємодії металу з їх поверхнею. В роботі досліджено взаємовплив складових на міжфазній поверхні, а також визначено механізм формування наноструктур міді і золота на поверхнях вказаних напівпровідникових монокристалів, який, в цілому, відповідає механізму Странскі-Крастанова.

Методом СТС проведено дослідження електронної будови наноструктур і отримано ряд нових результатів, зокрема, спектри їх електронних станів. Встановлено, що при низьких температурах відбувається звуження спектральних смуг та виникнення їх тонкої структури. Ширина забороненої зони атомарно чистої поверхні монокристала InSe (0001), виміряна методом тунельної спектроскопії, демонструє відхилення  $\sim 0.2$  eV від значень, отриманих іншими незалежними методами ( $\sim 1.4$  eV проти  $\sim 1.2$  eV), що може бути обумовлено високою роздільною здатністю тунельної спектроскопії. Показано задовільну відповідність кривих щільності електронних станів, отриманих експериментально методом тунельної спектроскопії і методом теорії функціоналу густини.

У *п'ятому* розділі дисертації автор наводить результати досліджень наноструктурованих аморфних металевих сплавів.

Зокрема, досліджено морфологічні особливості поверхні сплавів при температурній релаксації та кристалізації. Цікавим результатом є встановлення параметрів температурної обробки АМС на основі заліза при яких на поверхні зразків утворюються наноструктури правильної форми.

Встановлено наявність значного окисненого поверхневого шару на глибину до 150 нм для вихідних аморфних сплавів на основі заліза. Описані механізми поверхневої сегрегації елементів в процесі структурної релаксації.

У шостому розділі вперше отримано та досліджено нанокompозити на основі вуглецевих наноструктур та нанодисперсного апатиту кальцію. Вивчено їх морфологічні особливості та електронну будову. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту та целюлозних волокон епоксидним олігомером із затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

Важливою позитивною рисою цього розділу є те, що отримані результати мають не тільки фундаментальне наукове значення, але також можуть мати практичне використання, наприклад, при створенні функціональних структур наноелектроніки.

Робота завершується формулюванням основних висновків за результатами досліджень.

За сукупністю отриманих результатів дисертація Карбівської Л.І. є завершеною науковою роботою, що відзначаються новизною та практичною цінністю. Робота розв'язує важливу наукову проблему встановлення механізмів отримання методом термічного нанесення самовпорядкованих наноструктур металів на поверхнях напівпровідникових монокристалів в умовах надвисокого вакууму без охолодження зразка; пошуку оптимальних умов температурної обробки аморфних металевих сплавів для досягнення вигідних експлуатаційних властивостей та створення нанокompозитів на основі нанодисперсних компонентів.

Науковий та методологічний рівні роботи відповідають сучасним стандартам. Вірогідність отриманих результатів обґрунтовується системним підходом до постановки експериментів та залученням взаємодоповнюючих методик дослідження властивостей поверхні та об'єму твердого тіла.

Зокрема, новими є такі результати роботи:

- отримано самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7 та описано механізм їх формування. Встановлено, що симетрія поверхні монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при вакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення;
- встановлено слабку взаємодію моношарових покриттів Ag із підкладкою Si (111) 7x7, що дозволяє при незначному прогріві очищувати монокристалічну поверхню від металу та здійснювати її реконструкцію;
- встановлено механізм впорядкування нульвимірних наноструктур нікелю



на монокристалічних поверхнях. Визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють утворення лінійного впорядкування;

- релаксацийні температурні процеси в аморфних металевих сплавах супроводжуються утворенням на поверхні зразків наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів – нанокристалів заліза. Встановлено температурні залежності трибологічних параметрів наношорсткості АМС  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{zjis}$  и  $R_z$  для аморфних металевих сплавів на основі заліза в інтервалі нагріву від кімнатної температури до 700 °С;
- методом тунельної спектроскопії в АМС на основі заліза встановлено, що рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі щільності електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану;

*Практичне значення одержаних результатів* полягає

- в розширенні області застосування моношарових структур металів та обґрунтуванні методики довгострокового збереження монокристалічних поверхонь;
- встановленні формування нанокристалів заліза на поверхні АМС на основі заліза при термічній обробці з характерними розмірами, що дозволить виробити практичні рекомендації по обробці АМС для покращення їх магнітних властивостей.

Крім того, запропоновано методику синтезу електропровідних біонанокompatитів на основі нанодисперсного апатиту кальцію та нанодисперсного графіту для потреб біології та медицини.

Апробація результатів дисертаційної роботи у доповідях на численних міжнародних конференціях, та шляхом публікації у періодичних фахових виданнях, а також в 1 монографії та 1 розділі монографії є достатніми.

Автореферат дисертації повністю відповідає змісту і положенням дисертаційної роботи.

За результатами аналізу дисертації та автореферату можна вказати на певні *недоліки та зауваження*.

1. Не зрозуміло, чому автором не використано для повноти досліджень 1-вимірні наноструктури?

2. У розділі 2.4 досить детально наведено методики квантовомеханічних розрахунків електронної будови та властивостей систем з дальнім порядком, однак відсутні дані щодо їх застосовності до структур зі зниженою розмірністю, наявністю неупорядкованих структурних і електронних станів та конкретного використання у дисертаційній роботі.

3. У дисертаційній роботі нанесення металу, наприклад Au тощо, здійснювали на підготовлені атомарно чисті поверхні кремнію (111) та (110) без

нагрівання, або охолодження підкладинок (ст. 126). Як це впливає в подальшому на ідентифікацію їх механізмів росту та відтворюваність результатів? Як досягали та контролювали атомарну чистоту поверхні кремнію?

4. У розділі 3 показано, що в результаті злиття 2D-моношарових кластерів срібла утворюються топологічні особливості глибиною  $\sim 0.04$  нм та пояснюється механізм їх утворення. Було б цікаво мати інформацію щодо електронної будови таких наноутворень (ст. 149).

5. При обробці локальних вольт-амперних характеристик в методі тунельної спектроскопії автор не використовує для аналізу електронних станів другої похідної, що могло б підвищити точність вимірювання.

6. У розділі 5 встановлено утворення стрижнеподібних монокристалів та терасових наноструктур в процесі структурної температурної релаксації аморфних сплавів на основі заліза. Однак відсутній аналіз механізмів росту цих структур (ст. 213, 214).

7. В дисертаційній роботі та авторефераті зустрічаються орфографічні, синтаксичні помилки, тавтології («0D – вимірні структури»), невдалі вирази (Вольт-амперні характеристики тунельних спектрів...) та описки.

Відмічені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

З огляду на викладене, вважаю, що дисертаційна робота «Електронні властивості та механізми впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів» відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт (п. 9-12 Постанови КМ України «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів» № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з Постановою КМ України № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.)), а її автор, Карбівська Любов Іванівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

завідуючий відділом Інституту хімії поверхні

ім. О.О. Чуйка НАН України

доктор фізико-математичних наук професор

П.П. Горбик

Підпис професора П.П. Горбика підтверджую:

Учений секретар Інституту хімії поверхні

ім. О.О. Чуйка НАН України

канд. хім. наук



А.М. Дацюк