

ВІДГУК

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

Актуальність теми. Стрімкий розвиток сучасної науки, обумовлений появою нових синтетичних наноматеріалів та широким спектром їх застосування, вимагає розробку нових підходів до синтезу нанорозмірних об'єктів, а також застосування самих нових методів дослідження властивостей цих матеріалів.

Поверхневонанесені наноструктури заслужено привертають велику увагу дослідників через низку унікальних властивостей, що відрізняють поверхню від об'єму. Ці відмінності, насамперед, полягають у змінах електронної структури при переході від атома в об'ємі до атома, що знаходиться на поверхні. Розвиток приладів для дослідження таких об'єктів, зокрема, високовакуумних, відкриває нові можливості для вивчення поверхневих явищ, в тому числі електронних. У поєднанні з теоретичними методами, які стрімко вдосконалюються та набувають нових можливостей з розвитком обчислювальної техніки, експериментальні дослідження є дуже важливими не лише для створення нових матеріалів та технологій, а і для розширення розуміння природи та механізмів формування речовини на нанометровому рівні.

На сьогодні технології, що пов'язані із зондовою мікроскопією, дозволяють не тільки проводити діагностику, а і створювати на поверхні у надвисокому вакуумі різноманітні структури, в тому числі з окремих атомів – 0D наноструктури. Останнє є надзвичайно привабливим з огляду на реальну

можливість застосування квантових точок в техніці та медицині. Дослідження механізмів формування 0D- та 2D атомних структур надає значні масиви нової інформації, які спонукають до глибинного розуміння закономірностей формування речовин на атомному рівні та, у перспективі, нададуть змогу створювати нові матеріали та технології. При цьому питання самовпорядкування та наноструктурування нанооб'єктів є надзвичайно важливими як для фундаментальної науки, так і для синтезу нових матеріалів.

З огляду на сказане вище дисертаційна робота Карбівської Л.І. «Електронні властивості та механізми впорядкування 0D-, 2D- та 3D- наноструктур на основі металів та металооксидів», яка присвячена дослідженню нанорозмірних об'єктів, є важливою та *актуальною*.

Дисертаційна робота Карбівської Л.І. складається з вступу, шості розділів, висновків та списку літератури. Структура та виклад матеріалів в дисертації є логічними та послідовними. Спочатку описано синтез та загальні характеристики наносистем, далі методи досліджень, а потім описано результати досліджень. Дослідження виконано за допомогою експериментальних методів вивчення та діагностики конденсованого стану речовини, таких як: високо вакуумна зондова сканувальна мікроскопія, з атомною роздільною здатністю, зондова тунельна спектроскопія, рентгенівська спектроскопія, EXAFS-спектроскопія, а також за допомогою квантовомеханічних розрахунків.

Основні результати та їх наукова новизна. Автором узагальнено значний масив літературних даних стосовно отримання, впорядкування, фізичних та фізико-хімічних властивостей 0D-, 2D- та 3D – наноструктур, які знайшли своє відображення в дисертації, що дозволили сформулювати наукові задачі дисертаційної роботи.

До здобутків автора варто віднести творчий розвиток наукової бази досліджень в області спектроскопії, зокрема, інсталяція методу тунельної

спектроскопії та EXAFS-спектроскопії, використання яких дозволило одержати важливу інформацію щодо електронної структури та локального оточення атомів. Вивчення структури тунельних спектрів в залежності від температури зразка дозволило встановити еволюцію зайнятих та вільних електронних станів зразків при різних температурах. Комплексні дослідження атомної та електронної будови різновимірних наноструктур металів дозволили встановити зміни в електронній будові, ініційовані параметрами топологічного впорядкування. Автором запропоновано комплекс експериментальних і розрахункових методик, які дозволяють дослідити й описати структуру та електронну будову різновимірних дисперсних систем, а також встановити їх зв'язок із фізичними властивостями.

Дисертантом зроблене узагальнення отриманих експериментальних та розрахункових результатів, що дозволило Любові Іванівні отримати принципово важливі нові результати, зокрема:

1. Вперше отримано самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7 та описано механізм їх формування. Встановлено, що симетрія поверхні інтерфейсу монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Показано, що 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.
2. Трансформація 2D-границь зерен моношарових кластерів срібла на поверхні Si (111) 7x7 при відпалі призводить до появи топологічних неоднорідностей глибиною до 0.04 нм, які детерміновані міжатомною невідповідністю.

3. Встановлено слабку взаємодію моношарових покриттів Ag із підкладкою, що при незначному прогріві дозволяє очищувати монокристалічну поверхню від металу із відтворенням реконструйованої поверхні Si (111) 7x7. Показано, що цей результат можна використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування.
4. Встановлено механізм впорядкування нульвимірних наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях. При цьому визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють утворення лінійного впорядкування.
5. Показано, що термічне нанесення індію на поверхню Si (111) 7x7 та Si (110) ініціює утворення кластерів правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію.
6. Релаксаційні температурні процеси в аморфних металевих сплавах супроводжуються утворенням на поверхні зразків наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів – нанокристалів заліза, які мають розмір приблизно 15 нм, що відповідає довжині магнітної обмінної кореляції. Встановлено температурні залежності трибологічних параметрів наношорсткості аморфних металевих сплавів на основі заліза, в інтервалі нагріву від кімнатної температури до 700 °C.
7. Методом тунельної спектроскопії, в аморфних металевих сплавах на основі заліза, виявлено області зі зниженою провідністю, що характерно для утворення нанофаз Fe-Si та Fe-B. Спостерігаються істотні неоднорідності щільності електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. Рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі щільності електронних станів.
8. Вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і ультрадисперсного графіту. Досліджено

морфологічні особливості та електронну будову цих комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем призводить до виникнення електропровідності зразка.

Перелічені вище результати свідчать про те, що здобувачем отримано великий об'єм нової наукової інформації, яка дає уявлення про закономірності формування та електронну будову досліджених наноструктур.

Основні положення і висновки роботи добре аргументовані, при цьому теоретичні розрахунки, в цілому, узгоджуються з експериментальними даними. Достовірність отриманих автором результатів не викликає сумнівів.

Практична значимість результатів роботи. Результати роботи дозволяють значно просунутись у розумінні процесів впорядкування та механізмів впорядкування моно- та багат шарових структур металів. Результати роботи складають необхідну основу в удосконаленні і розробці методів цілеспрямованого синтезу нових матеріалів на основі 2D структур металів. Запропоновано методику довгострокового збереження монокристалічних поверхонь за нормальних умов. Встановлені ефекти формування нанокристалів заліза в морфологічній картині поверхонь аморфних металевих сплавів (АМС) на основі заліза з характерними розмірами при термічній обробці дозволять виробити практичні рекомендації по обробці АМС для покращення їх магнітних властивостей. Запропоновано методику синтезу електропровідних біонаноккомпозитів на основі нанодисперсного апатиту кальцію та нанодисперсного графіту для потреб біології та медицини.

Зауваження до дисертаційної роботи. Як до всякої великої роботи до дисертації Карбівської Л.І можна зробити різного роду зауваження, зокрема:

1. У розділі 4 автором отримано зображення поверхні монокристалу (0001) InSe з атомною роздільною здатністю (рис. 7 автореферату), яке наведене без відповідної математичної обробки. Було б доцільно провести фур'є обробку експериментальних даних для отримання параметрів оберненої ґратки та фільтрації шумів.
2. У розділі 5 при аналізі поверхневих шарів аморфних металевих сплавів на основі заліза автор обмежується тільки відносною характеристикою кількості елементів. Було б доцільно навести також профілі розподілу елементів за глибиною.
3. Термічне нанесення металів на монокристалічні поверхні напівпровідникових кристалів (розділ 3 та 4) було проведене при фіксованих технологічних параметрах, зокрема, при швидкості росту 0.5 моношару за секунду та кімнатній температурі зразка. В дисертаційній роботі зовсім мало приділено уваги іншим режимам нанесення.
4. В роботі використано такий унікальний експериментальний метод, як EXAFS-спектроскопія. Було б добре в тексті дисертації помістити більш детальний опис вказаного методу.
5. У розділі 4 зафіксовано момент утворення лінійного впорядкування кластерів міді однакового розміру, однак, не наведено критерію заповнення поверхні при якому настає процес самовпорядкування.
6. В дисертаційній роботі автор розглядає динаміку трансформації густин електронних станів зразків, зокрема, аморфних металевих сплавів в широкому діапазоні температурної обробки, спираючись на першу похідну вольт-амперних характеристик тунельного переходу, що передбачає врахування тільки бездисипаційних процесів. Дискусійним залишається питання врахування похідних вищих порядків для аналізу густин електронних станів.
7. Порівняння експериментальних даних з електронної будови зразків автор проводить з даними квантово-механічних розрахунків в наближенні теорії функціоналу щільності. Дискусійним є використання даного

розрахункового методу для таких наноструктур та можливості використання інших методів.

8. Слід відзначити, що хоча в дисертації описано можливі застосування отриманих результатів, але цю інформацію описано в «загальному вигляді». Було б доцільно описати більш детально області науки та техніки де можуть бути застосовані результати, що були отримані автором дисертації.
9. Хоча дисертація в цілому добре структурована, але зміст та логіка шостого розділу дисертації, присвяченого наноструктурному апатиту та вуглецевим наноструктурам, з нашої точки зору, виглядають окремою частиною, яка не дуже пов'язана з назвою дисертаційної роботи. Було б доцільно більше уваги приділити зв'язку цього розділу з назвою та іншими розділами дисертації.
10. В цілому дисертація добре оформлена, але в роботі зустрічаються окремі стилістичні та термінологічні неточності, а також є не дуже вдало викладені підрозділи. Зокрема висновки до розділу 3 та розділу 5 викладено на чотирьох сторінках для кожного з цих розділів. Було б доцільно викласти ці висновки більш стисло.

Зроблені зауваження не зменшують загальну високу позитивну оцінку дисертації Карбівської Л.І. Вони не впливають на достовірність та важливість наукових результатів та положень, що зроблені в дисертаційній роботі.

Зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота Карбівської Л. І. *«Електронні властивості та механізми впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів»*, є закінченою науковою роботою, яка містить великий обсяг досліджень, проведених автором. За своєю актуальністю, новизною отриманих результатів та практичною значимістю робота Карбівської Л. І. повністю відповідає вимогам МОН України до

дисертаційних робіт (п. 9-15 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 їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук, професор,
член-кореспондент НАН України, завідувачий відділом
Фізики мінеральних структур та біомінералогії
Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України

О.Б.БРИК

Підпис член-кореспондента НАН України О.Б.Брика підтверджую:
Вчений секретар Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України

кандидат геологічних наук



І.А.САМБОРСЬКА