

**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 обраної теми.** У наші дні наука впритул підійшла до можливості прямого впливу на атом чи молекулу, що привело до створення нового метанапрямку науково-технічного розвитку, який отримав загальну назву «нанотехнології» і має стратегічне значення як для розвитку наукового пізнання, так і для промислово-технологічного застосування. Основною особливістю нанонауки з точки зору фізики є те, що при таких розмірах і масштабах перестають працювати класичні закони фізики, а динаміка процесів визначається законами квантової механіки. З боку практичного застосування найбільш складною вважається проблема фізичних розмірів пристроїв, оскільки технології впритул наблизилися до розмірів окремих атомів. Наприклад, вже зараз оксидні напівпровідникові електроди в виробках, що випускаються фірмою Intel, мають товщину 1-2 нм, а в найближчому майбутньому фірма обіцяє довести товщину до трьох атомів. Тому можна констатувати, що існуючі технології вичерпали себе і подальший прогрес в цій області пов'язується зі створенням принципово нових матеріалів з наноструктур металів з чітко прогнозованою атомною архітектурою, яка дозволить обійти обмеження, що накладаються квантовими ефектами. Прогнозованість архітектури таких структур реалізується за рахунок встановлення закономірностей їх самоорганізації та самовпорядкування.

Крім того, характеристики багатьох нанотехнологічних виробів, що вже широко використовуються в різних галузях (*енергетика, напівпровідникова техніка, молекулярна електроніка*), можуть бути значно покращені в найближчому майбутньому за рахунок інтенсивного розвитку нових технологічних прийомів і обладнання. В дисертаційній роботі

Карбівської Л.І., окрім фундаментальних аспектів, значна увага приділяється саме розробці сучасних технологій отримання моно- та багатошарових наноструктур металів на атомно-гладеньких напівпровідникових поверхнях монокристалів, що робить реальний внесок у створення мобільних сенсорних систем, високоефективних перетворювачів сонячної енергії і т. п.

Виходячи з вищевикладеного, можна зауважити, що дисертаційна робота Карбівської Л.І., що присвячена питанням встановлення взаємозв'язку між електронною будовою та механізмами атомного самовпорядкування 0D-, 2D- та 3D-наноматеріалів на основі металів та металооксидів є актуальною та відповідає сучасним тенденціям в науці.

**Основна мета роботи** полягала у встановленні механізмів самоорганізації та самовпорядкування різновимірних наноструктур металів та металооксидів на монокристалічних поверхнях; виявленні особливостей електронної та атомної будови таких структур в залежності від розмірності та топології ключових структурних елементів; пошуку кореляцій електронно-енергетичної будови 0D-, 2D- та 3D-наноструктур з їх фізико-хімічними характеристиками.

**Об'єктами** дослідження були нуль-, дво- та тривимірні наноструктури на основі металів та нанооксидів.

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків та списку літератури, що складається з 344 найменувань.

У **першому** розділі проведено аналіз механізмів впорядкування та процесів релаксації в нанорозмірних та наноструктурованих системах. Розглянуто існуючі на сьогодні методи отримання 0D-, 2D- та 3D-наноматеріалів на основі металів та металооксидів. Зазначається, що основні труднощі в розробках, пов'язаних з процесами «знизу - вгору», обумовлені недостатнім розумінням закономірностей явищ в цих складних системах та обмеженість досліджень таких структур зондовими високовакуумними методами та сучасними методами квантовомеханічного моделювання.

Висвітлюються питання, що на сьогодні є невирішеними і обґрунтовано постановку наукових задач, які розв'язуються в дисертації.

У другому розділі наведено експериментальні та теоретичні методи вирішення наукових задач і їх порівняльні характеристики, сформульовано загальні підходи проведення дисертаційних досліджень.

У третьому розділі розглянуто результати досліджень механізмів упорядкування наноструктур Cu, Ag, Au, Ni та In на монокристалічних поверхнях кремнію при їх термічному нанесенні. Значну увагу приділено розробці технології нанесення моно- та багат шарових наноструктур Cu, Ag, Au, Ni та In на атомно-гладкі напівпровідникові поверхні монокристалів при термічному нанесенні у надвисокому вакуумі та без охолодження зразка. Встановлено, що ріст металевих наноструктур на напівпровідниковій монокристалічній поверхні без охолодження зразка та в умовах надвисокого вакууму призводить до складних механізмів зародження та росту наноструктур Cu, Ag, Au, Ni та In, які відрізняються від загальновідомих механізмів. Зазначається, що варіюванням технологічними параметрами нанесення можна керувати процесами самовпорядкування наноструктур для отримання заданих геометричних форм, що відкриває перспективу розробки технологічно оптимізованого способу створення пристроїв для наноелектроніки. Досліджено вплив термічної обробки у вакуумі на морфологію поверхонь металевих плівок. 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, що у практичному плані може бути використано для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування.

У четвертому розділі наведено результати досліджень наноструктур Cu, Ag та Au металів на поверхнях напівпровідникових монокристалів InSe та GaSe, в яких спостерігається слабка ван-дер-ваальсова взаємодія між шарами. Описані морфологічні особливості та електронна будова досліджуваних систем. Встановлено особливості формування наноструктур з

частинок Cu, Ag та Au та вивчено механізми їх агломерації і утворення конгломератів. Визначено, що при досягненні кількості напилених частинок на поверхні деякого критичного значення, відбувається трансформація кластера, який складається з декількох наночастинок, в одну частинку, що супроводжується зникненням границь між частинками та вільного об'єму між ними. При подальшому збільшенні кількості напилених частинок на поверхні механізм утворення конгломератів протікає за схемою: початкова стадія кристалічного росту, що носить фрактальний характер → зародження голкоподібних наноутворень, з упорядкуванням нанокристалів за обраним напрямком. Механізм росту, в цілому, відповідає механізму Странскі-Крастанова.

У п'ятому розділі за допомогою методів високовакуумної тунельної мікроскопії атомної роздільної здатності, тунельної, рентгенівської та EXAFS-спектроскопії автором досліджено морфологічні особливості поверхні, електронна будова та процеси релаксації в неупорядкованих 3D-наносистемах на основі заліза при термічній обробці в широкому діапазоні температур - від кімнатної температури до 700 °C.

Методом тунельної спектроскопії 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 систем знаходиться в локальному мінімумі щільності електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану.

Встановлено, що механізм структурної релаксації аморфного металевого сплаву  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  в температурному інтервалі від 77 К до 1000 К характеризується ростом кластерів та утворенням нанорозмірних монокристалічних стрижнів заліза на поверхні зразків. Параметри субшорсткості набирають максимальних значень при 630 К. Об'ємні зміни пов'язані з утворенням нанофаз типу Fe-Si та Fe-B та аномальною

поведінкою їх міжкластерних областей, що характеризуються пониженою провідністю. Збільшення густини зразка з відпалом супроводжується зменшенням радіусу першої координаційної сфери заліза та збільшенням взаємодії заліза з металоїдом.

У шостому розділі розроблено методи отримання та досліджено фізико-хімічні властивості 3D-нанокompозитів на основі вуглецевих наноструктур та нанодисперсного апатиту кальцію, який є основною компонентою кісткової тканини. Слід зазначити, що оптимізація керованого синтезу апатитів та апатитоподібних сполук із заданими властивостями неможлива без глибокого розуміння особливостей їх електронної та атомної будови. Тому саме встановлення особливостей електронно-енергетичної будови, принципів взаємозв'язку атомної та електронної будови, а також функціональних властивостей таких структур дозволило автору вийти на керований синтез провідних композитів на основі вуглецевих матеріалів і нанодисперсного апатиту та показати можливість створення нового класу електропровідних біоактивних імплантів, що дозволять відновлення не тільки кісткової тканини, але і провідності нервових імпульсів пошкоджених тканин.

Зокрема, показано, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту та целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу та призводить до виникнення електропровідності матеріалу. Отримані композити зберігають властивості, притаманні гідроксоapatиту кальцію, і можуть бути перспективними у створенні біоматеріалів нового покоління з регульованими макро- та наноструктурними характеристиками для забезпечення медичних потреб.

Таким чином **наукова новизна і практичне значення** дисертаційної роботи Карбівської Л.І. полягають в наступному: дисертантом проведено систематичне дослідження електронної, атомної будови, властивостей та механізмів впорядкування широкого класу 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на



основі металів та металооксидів. Розроблено технології нанесення моно- та багатошарових наноструктур Cu, Ag, Au, Ni та In на атомно-гладкі напівпровідникові поверхні монокристалів при термічному нанесенні у надвисокому вакуумі та без охолодження зразка. Оцінена застосовність різних методик в рамках теорії функціонала густини для кількісного і якісного опису електронної структури і властивостей металевих 2D-систем. Запропоновано методику довгострокового збереження монокристалічних поверхонь за нормальних умов.

Результати роботи складають необхідну основу в удосконаленні і розробці методів цілеспрямованого синтезу нових матеріалів на основі 2D структур металів. Встановлені ефекти формування нанокристалів заліза в морфологічній картині поверхонь АМС на основі заліза з характерними розмірами при термічній обробці дозволять виробити практичні рекомендації по обробці АМС для покращення їх магнітних властивостей.

Можливості спрощення технологій отримання наноструктурних утворень є цікавими, насамперед, з точки зору оптимізації виробництва та зниження вартості кінцевого продукту, а отже — його доступності для масового споживача. Так, за останні роки багато робіт було присвячено отриманню металевих наноструктур в умовах низьких температур. Проте, наведені в роботі результати, що стосуються отримання металевих наноутворень за кімнатної температури є набагато більш привабливими з вищезазначеної точки зору.

**Достовірність отриманих наукових результатів** не викликає сумнівів, оскільки в роботі для дослідження використано комплекс сучасних фізичних методів.

В цілому робота справляє позитивне враження, проте має ряд зауважень і побажань:

1. У літогляді бажано було б навести більш розширені дані, щодо існуючих методів отримання та властивостей 3D-нанокомпозитів (розд. 1, підрозд. 1.2.3, стор. 82).

2. У другому розділі (стор. 86) не наведено опис методів сканувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, які автор використовує для дослідження морфології нанокompозитів, однак приведено опис методу рентгенівської емісійної спектроскопії, яка широко не застосовується в даному дослідженні (розд. 2, підрозд. 2.3.1, стор. 103).
3. У висновках до розділу 3 бажано було б узагальнити, які механізми превалюють при формуванні наноструктур срібла, індію та нікелю, та провести порівняльний аналіз їх відмінностей від механізмів формування наноструктур золота та міді - це підвищило б сприйняття матеріалу (розд. 3, стор. 172).
4. Бажано було б проаналізувати, як впливає наявність границь двійникування на поверхні монокристалу InSe (0001) на формування наноструктур (розд. 4, стор. 173).
5. Чому автор вважає, що при утворенні 3D-нанокompозитів на основі вуглецевих наноструктур та нанодисперсного апатиту кальцію має місце поява перколяційного ефекту, який обумовлює електропровідність провідність зразка? З наведених результатів досліджень це не впливає. Зарядка зразка в процесі зйомки може бути обумовлена тим, що гідроксоапатит (частка якого в отриманих нанокompозитах суттєва) є діелектриком (розд. 6, стор. 261).

Однак, відмічені дискусійні моменти не впливають на позитивне враження від дисертаційної роботи. Всі наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані у дисертації, є цілком обґрунтованими, що забезпечується як внутрішнім узгодженням запропонованих дисертантом підходів, так і їх всебічною апробацією. Результати дисертації викладено у наведених наукових публікаціях та апробовано на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях, у яких дисертант приймав участь.

Анотеза дисертації повністю відображає її зміст.

Дисертація Карбівської Л.І. є завершеною науковою працею. За актуальністю, науковою новизною, об'ємом та сукупністю обґрунтованих висновків, які спираються на достовірні експериментальні та теоретичні результати, фундаментальною та практичною значимістю дисертаційна робота «Електронні властивості та механізми впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів» повністю відповідає вимогам п.п. 9,10,12,13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно Постанов Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08. 2015 року та № 1159 від 30.12. 2015 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:  
доктор фіз.-мат. наук, професор,  
професор кафедри фізики металів  
фізичного факультету  
Київського національного  
університету імені Тараса Шевченка



М.П.Семенко

ПІДПИС ЗАСІДЧУЮ  
ВЧЕНОГО СЕКРЕТАР НАЧ  
КАРАУЛЬНА Н.В.  
05.12 2019р.

