

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА**



КАРБІВСЬКА Любов Іванівна

УДК 535.33/34:539.216/22

**ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МЕХАНІЗМИ ВПОРЯДКУВАННЯ
0D-, 2D- ТА 3D-НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ
ТА МЕТАЛООКСИДІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
член-кореспондент НАН України

Брик Олександр Борисович,

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, завідувач
відділу

доктор фізико-математичних наук, професор

Горбик Петро Петрович,

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН
України, завідувач відділу

доктор фізико-математичних наук, професор

Семенько Михайло Петрович,

Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, професор кафедри фізики
металів

Захист відбудеться « » грудня 2019 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ 03142, бульвар Академіка Вернадського, 36.

З матеріалами дисертації можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (м. Київ 03142, бульвар Академіка Вернадського, 36) і/або на веб-сайті Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за посиланням https://www.imp.kiev.ua/?lang=ukr&a=dissert_sovet&str=years2_2019.

Автореферат розіслано « » листопада 2019 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02

д.ф.-м.н., с.н.с.



Т. М. Радченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Становлення нової парадигми наукового пізнання “знизу – вгору” та поява нового напрямку - нанонауки дозволило розширити коло нових матеріалів з унікальними фізико-хімічними властивостями. На сьогодні актуальність наукового пошуку обумовлена зростаючим спектром практичного застосування наноматеріалів. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем зі створення різновимірних металевих та металооксидних структур з необхідними параметрами і виготовлення відповідних елементів і конструкцій, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни.

Різноманітні властивості 0D-, 2D та 3D-структур металів, як відомо, значною мірою визначаються їх електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей формування електронної структури вперше синтезованих сполук є найважливішим етапом в розробці методик отримання нових матеріалів із заданими характеристиками. Зважаючи на важливість означеної проблеми в даний час мабуть важко вказати на ті методи, які б не використовувалися при дослідженні нанорозмірних об'єктів і серед них спектральні методи є одними з найбільш ефективних у вивченні електронних властивостей речовин.

Поява зондових методів дослідження локальної атомної та електронної будови – високовауумної зондової тунельної мікроскопії та спектроскопії, зондової атомно-силової мікроскопії сформувала новий підхід до вивчення речовини в нанометровому діапазоні. Поєднання зондових методів з іншими експериментальними методами та квантово-механічними розрахунками при дослідженні наноструктур задає ієрархічне розуміння ракурсів опису досліджуваної системи. Комплексний підхід в дослідженнях може вивести на композиції складів з цікавими властивостями, однак метою препаративного пошуку і основою синтезу сполук із заданими складом, просторовою організацією та екстремальними для них властивостями може стати тільки досягнення і оволодіння механізмом формування та ініційованих перетворень таких структур. Тому аналіз структурних моделей 0D-, 2D та 3D-структур металів та металооксидів дозволяє сформулювати ряд загальних і точних результатів, правильність яких може бути експериментально обґрунтована при дослідженні реально синтезованих різновимірних структур. При цьому в термінах структурної самоподібності, інваріантності для таких структур досягається шляхом множинного набору таких випадків, при яких реалізується реальна картина експерименту.

Дослідження механізмів утворення металевих моношарових наноструктур є одним із напрямків атомної інженерії поверхні, яка дозволяє отримати інформацію про процеси самоорганізації та механізми росту нанооб'єктів, що створює передумови для синтезу матеріалів із заданими характеристиками. Дослідження процесів формування наноструктур металів при термічному нанесенні є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору – з'ясування принципів організації наноструктур, зокрема, однокомпонентних металевих, а й їх можливим практичним застосуванням, зокрема, в наноелектроніці.

На сьогодні, незважаючи на досить велику кількість робіт, теорія електронної будови нанооб'єктів та наноструктурованих сполук все ще далека від свого

завершення. Ця обставина пов'язана насамперед з відсутністю переконливих систематизованих даних про характер міжатомних взаємодій, зарядових і спінових станах атомів, енергетичному розподілі валентних електронів різних симетрій і в першу чергу відсутністю настільки універсального підходу як теорема Блоха для речовин з дальнім порядком. Тому, не зважаючи майже на 50-літній період пошуку, на сьогодні до кінця недослідженою областю є наноструктуровані системи, зокрема аморфні металеві сплави (АМС). Перспектива застосувань таких речовин безпосередньо пов'язана з дослідженнями в нанометровому діапазоні.

Одним із способів створення нових матеріалів та управління фізико-хімічними властивостями речовини є синтез нанокомпозитів із окремих наноструктур. Однак, для цілеспрямованого синтезу таких структур необхідні знання закономірностей формування електронної будови в залежності від складу, умов синтезу, змін розмірності і топології ключових елементів, зв'язку між особливостями складу і структури сполук і електронною будовою. Становлення методології синтезу та вивчення властивостей різномісних структур металів та металооксидів обумовлює значний прогрес в цій незрозумій області. Питанням синтезу, електронно-енергетичної будови валентних смуг, просторової локалізації електронних станів, взаємозв'язку атомного та електронної будови, механізмів формування, а також функціональним властивостям 0D-, 2D та 3D-структур металів та металооксидних структур присвячена дана робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України в рамках основних науково-дослідних робіт інституту: теми “Розробка фізико-хімічних основ синтезу, діагностики та формування функціональних властивостей наноструктурованих металевих і металооксидних систем” (2011-2015) (РК0111U000762); “Структурно-фазові принципи формування властивостей металевих матеріалів відповідно до вимог сучасних наукоємних технологій” (2013-2015) (РК0113U002185); “Розробка фізико-хімічних основ синтезу та діагностики наноструктур на основі металів та біотемплатів” (2016-2020) (РК0116U003051); “Синтез, методи дослідження, структура та властивості металовмісних систем в сильнокорельованому та наноструктурному станах” (2017-2021) (РК0113U004588); “Квантова природа механізмів утворення та діагностика властивостей наномасштабних структур і пристроїв на їх основі” (2018-2019) (РК0118U007087).

Мета і задачі дослідження. Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлює мету та завдання досліджень. Основна мета даної роботи полягала у виявленні особливостей і встановленні закономірностей електронно-енергетичної та атомної будови в залежності від складу, розмірності і топології ключових структурних елементів на електронну будову різномісних наноструктур. Встановленні механізмів росту моношарових (МШ) структур металів. Пошуку кореляцій електронної енергетичної будови з фізико-хімічними характеристиками 0D-, 2D- та 3D – наноструктур.

На основі цього вирішувалися наступні основні наукові задачі:

- розробка 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;
- дослідження впливу термічної обробки у вакуумі на морфологію поверхонь металевих плівок;
- характеристика отриманих плівок за допомогою методів мікроскопії і спектроскопії та встановлення нанотрибологічних параметрів досліджуваних наноструктур;
- встановлення механізмів формування наноструктур благородних металів в залежності від термодинамічних параметрів нанесення та пошук кореляції між характеристиками нанорельєфів поверхонь, зокрема, субшорсткістю, умовами отримання та термічної обробки;
- встановлення фізичних властивостей, зокрема, рентгенівських та тунельних спектрів досліджуваних наноструктур;
- встановлення закономірностей формування електронно-енергетичної структури валентних станів і характеру хімічних зв'язків у серії наноструктур, що досліджувались. Вивчення ефектів впливу елементного складу на електронну будову досліджуваних структур;
- встановлення впливу неупорядкованості та термообробки на електронну будову наноструктур;
- виявлення впливу переходу порядок-неупорядкованість та розмірного ефекту на електронну будову і фізичні властивості структур;
- розробка оригінальних методик виділення структурної інформації з EXAFS- і рентгенівських спектрів неупорядкованих систем;
- синтез нових нанокомпозитів на основі наноструктур;
- дослідження атомної та електронної будови аморфних металевих металів;
- співставлення експериментальних даних з результатами квантовомеханічних розрахунків і дослідження динаміки змін електронних густин станів;
- пошук кореляцій між характеристиками електронної будови та фізико-хімічними властивостями досліджуваних об'єктів, з метою прогнозування направленої синтезу зразків та встановлення фундаментальних принципів організації неупорядкованих структур;
- надання рекомендацій щодо можливого практичного застосування отриманих наноструктур.

Об'єкти дослідження – нуль-, дво- та тривимірні наноструктури на основі металів та металоксидів синтезовані автором та у співпраці в ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Предмет дослідження – електронна будова, механізми формування наноструктур металів при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників, наношорсткість моношарових структур металів, критична товщина плівки, релаксаційні процеси на поверхні аморфних металевих сплавів.

Методи дослідження. Основними методами дослідження, що використовувалися у дисертаційній роботі були високовакуумна сканувальна тунельна мікроскопія з атомною роздільною здатністю, сканувальна тунельна спектроскопія (СТС), атомно-силова мікроскопія, EXAFS, рентгенівська

фотоелектронна спектроскопія (РФС), оптична спектроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), квантовомеханічні розрахунки електронної структури та фізичних властивостей на основі теорії функціоналу густини (ТФГ).

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечується використанням високочутливих експериментальних методів дослідження та застосуванням комплексу незалежних експериментальних і теоретичних методів, результати яких відповідають сучасним уявленням фізики твердого тіла і узгоджуються між собою.

Наукова новизна одержаних результатів. Усі вище перераховані задачі є оригінальними науковими проблемами, що були вперше сформульовані і вирішені у тому вигляді, що приводиться в дисертації. У поєднанні різних експериментальних методів і квантовомеханічних розрахунків проведено систематичне дослідження електронної, атомної будови і властивостей широкого ряду об'єктів і вперше отримані наступні основні наукові результати:

- 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. 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;
- вперше отримані моношарові лусочкові структури золота. Наявність точкових дефектів в моношарових ламелях золота детермінована необхідністю мінімізації енергії;
- атомнопласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій підкладці монокристалу Si (111) 7x7 за допомогою термічного нанесення при кімнатній температурі (КТ). Відбувається утворення 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сотнях градусів Цельсія призводить до їх консолідації в атомно рівне покриття поверхні. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування;
- трансформація 2D-границь зерен моношарових кластерів срібла на поверхні Si (111) 7x7 при відпалі призводить до появи топологічних неоднорідностей глибиною до 0.04 нм;
- 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. Запропонований метод можна використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування;
- встановлено механізм впорядкування нульвимірних наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях. Визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють утворення лінійного впорядкування;
- термічне нанесення індію на поверхню Si (111) 7x7 і Si (110) ініціює утворення кластерів правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію;

- встановлено малий вплив поверхні інтерфейсу InSe (0001) та GaSe (0001) на геометрію утворюваних наноструктур міді і золота. Механізми утворення наноструктур міді і золота в умовах високого вакууму та без охолодження зразка на ван-дер-ваальсових поверхнях не можуть бути однозначно описані відомими механізмами росту;
- релаксаційні 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 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, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану;
- нанокристали заліза при помірних температурах відпалу мають розмір ~ 15 нм, що відповідає довжині магнітної обмінної кореляції. Така картина розподілу середнього розміру кластера призводить до просторового усереднення магнітної анізотропії та, як наслідок, до істотного зниження коерцитивної сили. В процесі прогріву аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами Fe і Si, що призводить до збільшення стабілізації аморфної структури;
- в процесі температурної релаксації формуються області нанокристалів заліза, які на ранніх стадіях кристалізації розділені між собою аморфною фазою і об'єднуються зі збільшенням температури і часу прогріву. Щільність електронних станів характеризується зміщенням основного піку d -зони заліза, у бік рівня Фермі, при переході від кімнатної температури до температури 500 °С;
- вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і ультрадисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема, призводить до виникнення електропровідності зразка.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи дозволяють значно розширити області застосування моношарових структур металів. Оцінена застосовність різних методик в рамках теорії функціонала густини для кількісного і якісного опису електронної структури і властивостей металевих 2D-систем.

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 АМС на основі заліза з характерними розмірами при термічній обробці дозволяють виробити практичні рекомендації по обробці АМС для покращення їх магнітних властивостей.

Запропоновано методику синтезу електропровідних біонаноккомпозитів на основі нанодисперсного апатиту кальцію та ультрадисперсного графіту для потреб біології та медицини.

Особистий внесок автора. Дисертація представляє результати досліджень, виконані безпосередньо автором. Автору належить вибір технологій синтезу і комплексу дослідницьких прийомів, постановка задач досліджень та узагальнення одержаних результатів. Основна частина експериментальних робіт виконана спільно зі співробітниками, аспірантами Інституту металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України. Матеріали дисертації не містять ідей і розробок співавторів публікацій.

Апробація роботи. Міжнародна конференція:

- IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) – Kyiv, Ukraine, 16-18 April 2019;
- Функціональні матеріали для інноваційної енергетики (ФМІЕ-2019) – Київ, Україна, 13-15 травня 2019;
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019) – Lviv, Ukraine, 26-29 August 2019;
- XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar – Odessa, Ukraine, 25-30 August 2019;
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) – Chernivtsi, Ukraine, 23-26 August 2017;
- IV Международная научная конференция “Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина” – Минск, Беларусь, 7-10 октября, 2014 г.;
- IV Международная научная конференция “Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии” “НАНСИС-2013” – Киев, Украина, 19-22 ноября 2013;
- International Conference “Functional Materials” ICFM’2013 – Yalta, Crimea, Ukraine, 29 September – 5 October 2013;
- Microscopy Conference 2013 – Regensburg, Germany, 25-30 August, 2013;
- International Conference «E-MRS Fall Meeting» – Warsaw, Poland, 17-21 September 2012;
- Meeting Clusters and Nanostructured Materials «CNM-3’2012» – Ужгород, Україна, 14-17 жовтня 2012;
- VI Міжнародний симпозіум «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» – Мінськ, Республіка Білорусь, 14-17 червня 2011;
- International Conference “Functional Materials” ICFM 2011 – Partenit, Crimea, Ukraine, 3-8 October 2011;
- International Symposium and Summer School in Saint Petersburg “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter” 8th meeting: “NMR in Life Sciences” – Saint Petersburg, Russia, 27 June – 1 July 2011;
- II Международная научная конференция “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь – Россия – Украина” – Киев, Украина, 19-22 октября 2010.

Публікації. Основні матеріали дисертації представлені у 39 наукових працях, у тому числі 1 монографії, 1 розділі монографії, 25 статтях у фахових виданнях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів та висновків, викладена на 309 сторінках, містить 90 рисунків та 10 таблиць; бібліографічний список включає 344 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** до дисертації дана коротка характеристика роботи. Обґрунтована актуальність напрямку досліджень, розглянуто сучасний стан проблем, що вирішуються в дисертаційній роботі, сформульовані мета і задачі досліджень, зазначена наукова новизна одержаних результатів, вказано апробацію роботи.

У **першому розділі** *"Синтез, механізми впорядкування та процеси релаксації в нанорозмірних та наноструктурованих системах"* розглядається атомна будова, фізико-хімічні властивості та технології отримання наноструктур на основі металів з різною вимірністю. З урахуванням задач, що поставлені в дисертації, основна увага приділяється з'ясуванню взаємозв'язку фізичних властивостей зі структурними особливостями та електронною будовою сполук. Розглядається вплив факторів розмірності, структурних недосконалостей та неупорядкованості на електронну будову досліджуваних структур.

Дослідження поведінки наноструктур металів на атомарно-чистих поверхнях напівпровідників є одним з напрямків атомної інженерії поверхні, яка дозволяє отримати інформацію про процеси самоорганізації і механізми росту нанооб'єктів і створює передумови для синтезу матеріалів із заданими характеристиками. Зазначається, що «квантова інженерія» вирощування плівок металів на напівпровідникових підкладках є актуальним напрямком дослідження, що дозволяє отримувати нові форми речовини. Аналіз росту металевих плівок вказує на те, що квантові ефекти відіграють важливу роль в конструюванні атомарно плоских металевих шарів.

Розглядаються механізми формування тонких плівок, зокрема, пошаровий Франка – Ван дер Мерве, Странського – Крастанова та острівковий Вольмера – Вебера. Описано механізм електронного вирощування. Наведено детальний аналіз літературних даних по 2D-наноструктурах металів, зокрема, системі метал-напівпровідник. Такі системи можуть мати застосування в оптоелектронних пристроях, інфрачервоних детекторах та перетворювачах сонячної енергії, а інжекція спін-поляризованих електронів в напівпровідниковий шар відкриває нові можливості для пристроїв спінтроники. Показано, що основною причиною деградації тонкопліткових структур є значний рівень внутрішніх напружень, що встановлюється в тонких металевих плівках в процесі їх нанесення. Виникнення внутрішніх напружень в процесі росту плівок обумовлено відмінностями постійних ґраток та коефіцієнтів термічного розширення плівки та підкладки, не рівноважними умовами осадження плівок, а також хімічними і структурними змінами в процесі росту. Оцінено вплив параметрів нанесення на формування та ріст металічних плівок, зокрема, температури підкладки, швидкості осадження, структури підкладки та внутрішніх напружень. Відзначено також, що варіювання такими параметрами, як час нанесення, відстань від кювети до зразку, тиск в камері, температура розплаву в

кюветі, дає можливість отримувати стійкі наноструктури металів на монокристалічних поверхнях. Аналізується вплив термічного відпалу на формування поверхневих наноструктур металів. Обговорюються питання електронно-енергетичної будови та властивостей 2D структур металів на монокристалічних поверхнях напівпровідників.

Серед 3D наноструктурованих систем розглядаються нанокомпозити та АМС на основі заліза, які на сьогодні є найбільш перспективними для застосування в якості магнітних матеріалів. Аморфні Fe-Si-B сплави використовуються в якості основних матеріалів при виготовленні трансформаторів напруги, оскільки дозволяють уникнути великих втрат на перемагнічування. Проте, їх недоліком залишається низька індукція насичення. В АМС Fe-Si-B підвищення концентрації заліза сприяє збільшенню індукції насичення, однак, це збільшує і втрати в осерді в результаті дестабілізації аморфного стану. Таким чином, особливо важливо для реалізації високих значень індукції насичення з низькими втратами осердя знайти спосіб стабілізації аморфного стану сплавів з високим вмістом заліза. Оскільки кристалізація аморфних сплавів ініціюється на поверхні стрічки, то при пригніченні поверхневої кристалізації, сплав повинен зберігати аморфний стан по всьому об'єму. Тому дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні, зокрема, морфологічних особливостей при температурних релаксаційних процесах і кристалізації та електронної будови наявних АМС системи Fe-Si-B є необхідним завданням для накопичення експериментального базису.

Одним із ефективних механізмів створення нових наноматеріалів є синтез нанокомпозитів. На сьогодні переважне число робіт присвячено вивченню властивостей матеріалів на основі апатитів до складу яких входить вуглець - це пояснюється, зокрема, тим, що мінеральна компонента кістки, дентин, а також зубна емаль в основному складаються з карбонізованого апатиту, який містить від 4 до 6% вуглецю. Тому для вирішення нагальних потреб біомедичної спрямованості, а саме створення електропровідних біоактивних імплантів, синтез провідних композитів на основі вуглецевих матеріалів і нанодисперсного апатиту є актуальною проблемою. Зазначені проблеми є складовою частиною досліджень, виконаних в даній роботі.

Серед нуля вимірних наноструктур аналізуються поверхнево нанесені наночастинки металів та нанокластери складних оксидів металів, зокрема, на основі складних тетраоксидів кальцію. Розглянуто питання синтезу досліджуваних структур, їх діагностика та одержання зразків.

У другому розділі **“Методи дослідження локальної атомної та електронної будови наноструктур”** коротко розглядається фізична суть та можливості методів, які використовуються для вирішення поставлених в дисертації задач. Аналізуються можливості методів рентгенівської спектроскопії у вивченні електронних властивостей речовин, способи і прийоми інтерпретації рентгенівських емісійних спектрів.

Дослідження морфології поверхонь твердих тіл, до недавнього часу залишалося в значній мірі описовим внаслідок обмежених можливостей інструментів, які використовуються. Поява нових технологій отримання зображень за допомогою сканувальної тунельної та атомно-силової мікроскопії стимулювало велику кількість досліджень в даній області. Через складність однозначного опису атомної та

електронної будови досліджуваних речовин окремим методом, розглядається підхід з використанням декількох методик.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) базується на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, що описується рівнянням Ейнштейна для фотоефекту. В якості джерела випромінювання використовувалось характеристичне випромінювання (K_{α} -лінія) Mg або Al з енергіями відповідно 1253.6 і 1486.7 еВ. Метод використаний для дослідження внутрішніх електронних рівнів атомів.

Рентгенівські фотоелектронні спектри були отримані на рентгенівському фотоелектронному спектрометрі фірми – JEOL.

Рентгенівська емісійна спектроскопія. В даній роботі використано флуоресцентний (вторинний) метод збудження рентгенівських емісійних спектрів атомів в речовині. Рентгенівські емісійні спектри несуть інформацію про стан валентної зони та всього енергетичного спектра електронів речовини і про електронну будову кожної її складової, що і використано в даній роботі. Перевагою рентгенівської емісійної спектроскопії є можливість одержання інформації про енергетичні стани по всій ширині валентної зони. Крім того, враховуючи правила відбору, можна аналізувати енергетичний розподіл електронів різної симетрії у валентній зоні й тим самим мати інформацію про характер хімічного зв'язку у досліджуваних речовинах.

Квантовомеханічне моделювання електронної будови та властивостей. Одночасне використання спектральних і квантовомеханічних методів дослідження збільшує можливості визначення фізичних параметрів. Для досліджуваних систем, як показав досвід, найбільш ефективними виявилися розрахунки у рамках теорії функціоналу густини, що дозволяють досліджувати об'єкти з великою кількістю атомів та значно скоротити розрахунковий час. В роботі використано три методи в рамках ТФГ: повноелектронний повнопотенціальний ЛППХ+ЛО, псевдопотенціальний та PAW. Наведено принципи вибору вхідних параметрів методів, зокрема, щільність k-сітки, параметри зрізки кінетичної енергії та трактовка «напівостовних» орбіталей.

Повнопотенціальний ЛППХ метод (лінійний метод приєднаних плоских хвиль) бере свій початок з ППХ метода (метода приєднаних плоских хвиль), запропонованого Слеттером. В ньому використовується розбиття простору МТ-сферами, що не перетинаються, при цьому всередині МТ-сфер в якості базису використовуються «атомні» хвильові функції, що відповідають конкретному значенню орбітального моменту та їх похідні, а за межами МТ-сфер базисними функціями є плоскі хвилі. При цьому хвильові функції та їх похідні на МТ-сферах зшиваються. «Напівостовні» стани трактуються за допомогою введення локальних орбіталей (ЛО).

Псевдопотенціальна методика з плоскими хвилями в якості базису є найбільш розповсюдженим способом розв'язку задачі Кона-Шема. Використання псевдопотенціалу автоматично означає наближення «замороженого остова». В роботі використовувались два підходи для отримання «зберігаючих норму» псевдопотенціалів: схема NGH і Трюлліер-Мартінса.

PAW-метод є альтернативним шляхом до псевдопотенціальних, а також ЛППХ методів, подолання труднощів, що викликані швидкою осциляцією хвильових функцій валентних електронів в областях безпосередньої близькості до ядер. При використанні PAW-методу інформація про хвильові функції біля ядер не втрачається, на відміну від псевдопотенціальних методик.

Високовакуумна сканувальна зондова мікроскопія з атомною роздільною здатністю. Використовується для дослідження атомної структури та морфологічних особливостей поверхні. В основі методу високовакуумної сканувальної тунельної мікроскопії лежить використання тунельного ефекту. До вістря голки, яка розташована над поверхнею, прикладається тунельний струм, при певному значенні якого виникає тунелювання електронів через енергетичну щілину між вістрям голки та поверхнею. Скануванням поверхні отримується топографічна карта поверхні.

У методі атомно-силової мікроскопії для отримання зображень поверхні з атомною роздільною здатністю нами використовувались контілевери на основі алмазних вістрів.

Отримані в роботі зображення методом сканувальної зондової мікроскопії (СТМ) були експоновані в основному методом постійної висоти.

EXAFS-спектроскопія. Метод EXAFS-спектроскопії є найбільш придатним для дослідження локальної атомної будови неупорядкованих систем, через малоефективність інших структурних методик. На сьогодні існує декілька методик EXAFS-експерименту, зокрема, методика на пропускання, методика флуоресцентної EXAFS-спектроскопії (FEXAFS), методика поверхневої EXAFS-спектроскопії (SEXAFS), EXAFS-спектроскопія оптичної люмінесценції (XEOL) (X-ray Excited Optical Luminescence), EXAFS-спектроскопія повного зовнішнього відбивання (ПЗВ), тощо. В роботі EXAFS-спектри отримані методом на пропускання з використанням синхротронного випромінювання. Криві радіального розподілу атомів $g(r)$ навколо поглинаючого атома визначалися із Фур'є-перетворення $\chi(k)$:

$$g(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(k) k^n P(k) e^{-2ikr} dk,$$

$$\text{де } |\vec{k}| = k = \frac{\sqrt{2m(h\nu - E_0)}}{\hbar} = [0.2526(h\nu - E_0)]^{1/2}.$$

EXAFS - осциляції описувались наступним виразом:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{r_j^2} f_j(k, \pi) \sin(2kr_j + \varphi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\gamma(k)}, \text{ де}$$

N_j , r_j , σ_j - параметри координаційної сфери; γ -довжина вільного пробігу електрона; $f_j(k, \pi)$ - амплітуда розсіювання фотоелектрона на 180° (фактор зворотного розсіювання); $\varphi_j(k)$ - зміна фази фотоелектрона. Для обробки експериментальних даних використані теоретичні значення функцій зсуву фаз та амплітуд розсіювання McKale (*фур'є-перетворення з фазою*).

Сканувальна зондова спектроскопія. В даній роботі на основі зондового тунельного мікроскопу JSPM-4500 інстальована методика сканувальної зондової спектроскопії. Тунельний струм являє собою згортку щільності електронних станів зонда та зразка. Залежність тунельного струму від напруги визначається, за певних умов, густиною електронних станів зразка. Величина густини електронних станів зразка оцінювалась за похідною тунельного струму по напрузі.

Для отримання тунельних спектрів була проведена методична робота з підготовки вістря. Вістря виготовлялось із вольфрамової проволочки діаметром 0.2 мкм. Після отримання вістря проводився його термічний нагрів та бомбардування іонами для досягнення постійного значення густини електронних станів отриманого краю вістря.

Стабільність досліджуваних зразків під рентгенівським пучком перевірялась 100-годинним рентгенівським опроміненням, що не призводило до змін в рентгенівських спектрах.

У третьому розділі *“Наноструктури Cu, Ag, Au, Ni та In на монокристалічних поверхнях кремнію при їх термічному нанесенні”* наведені результати експериментальних досліджень електронної будови та морфологічних особливостей моно- та багат шарових наноструктур благородних металів, нікелю та індію на монокристалічних поверхнях кремнію Si (111) 7x7 та Si (110) 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. Картини нанорельєфу поверхні зафіксовані на кожному етапі напорошення. Встановлені основні стадії морфологічної трансформації наноутворень. 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. Варіюванням технологічними параметрами нанесення можна отримати різноманітні картини самовпорядкованих наноструктур із чіткими та правильними геометричними формами. При термічному нанесенні золота на поверхню монокристалу кремнію Si (111) 7x7 на початковій стадії переважно спостерігається гексагональне впорядкування сферичних кластерів однакового розміру. Після цього спостерігались лінії впорядкування сферичних кластерів. Подальший механізм росту полягає в утворенні фрактальних агрегатів з наступною стадією трансформації – утворенням голкоподібних нанокристалів.

Важливим результатом було отримання самовпорядкованих гексагонально-пірамідальних наноструктур міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7. Механізми формування гексагонально-пірамідальних структур золота та міді визначаються особливостями поведінки електронної густини на краях моноатомної сходинки росту. Крайні атоми площин мають значно більш високий енергетичний стан і як наслідок ріст кожної наступної моноатомної площини починається не від краю площини, а з певної характерної відстані ~ 3.0 нм від краю, яка забезпечує релаксацію неоднорідностей густини електронних станів, що і визначає пірамідальну форму утворень (рис.1).

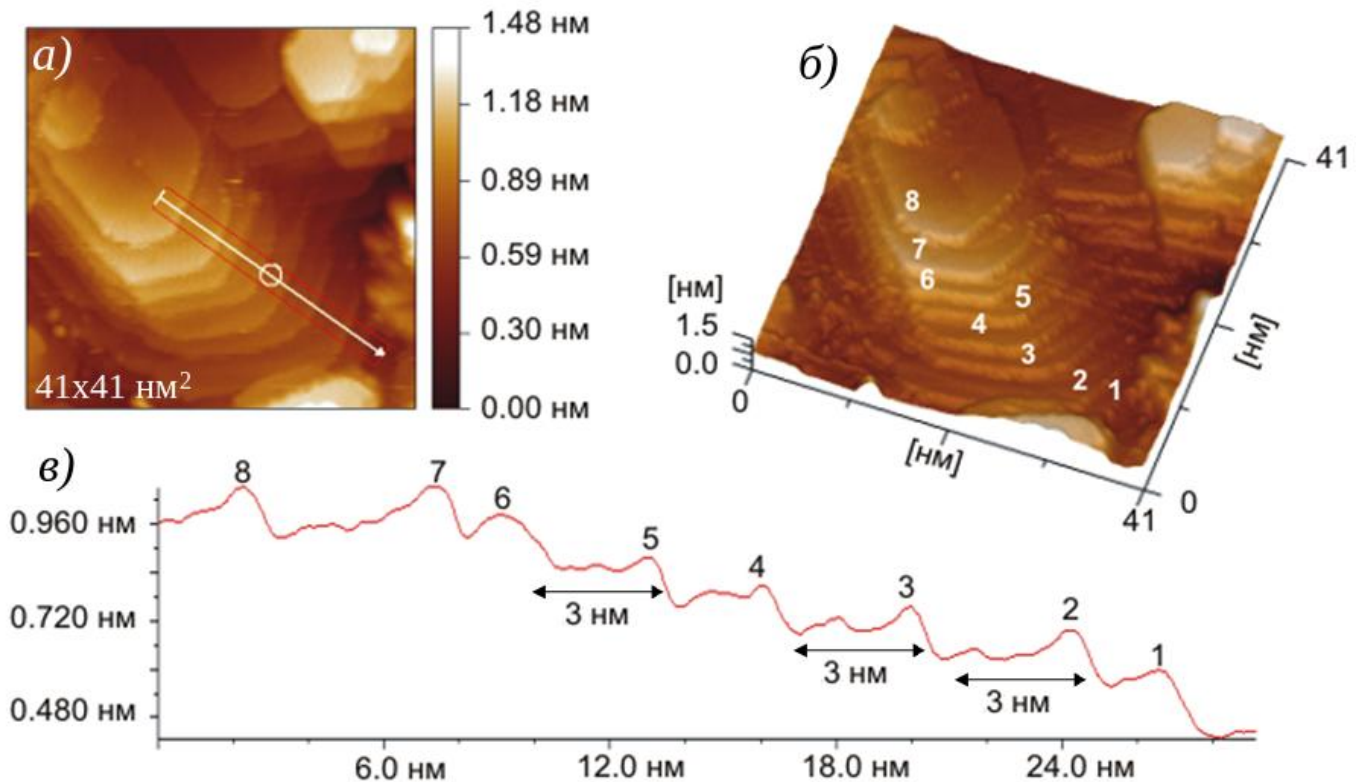


Рис. 1. Гексагонально-пірамідальні структури золота на поверхні Si (111) 7x7:
а) СТМ-зображення; б) 3D представлення зображення; в) профіль на (а).

Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при вакуумному термічному нанесенні формуються лише на площині Si (111) 7x7, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення. Симетрія поверхні монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Висота гексагонально-пірамідальних структур міді та золота детермінована лінійними розмірами шестикутників основи піраміди та характерною відстанню відступу початку росту наступної шаблони піраміди, що визначає характерну висоту піраміди в інтервалі від 2.0 до 3.0 нм. Така висота піраміди відповідає 9-10 моношарам золота чи міді, що формують наноутворення. Мідь, поряд з гексагонально-пірамідальними утвореннями, у ряді експериментів показала формування біпірамідальних утворень, що, з огляду на все, визначається мінімізацією поверхневої енергії. В цілому, висота гексагонально-пірамідальних утворень золота та міді задовільно узгоджується з механізмом електронного вирощування.

Завершення росту гексагонально-пірамідальних утворень золота та міді супроводжувалось утворенням кластерів із середнім розміром до 1.0 нм на краях площин. Відомо, що наночастинки золота мають переважно негативний заряд. Можливо, що особливості густини електронних станів, що спостерігаються на краях моноатомних площин призводять до кулонівського осадження в цих точках. Таким чином очевидна локалізація кластерів на краях площин.

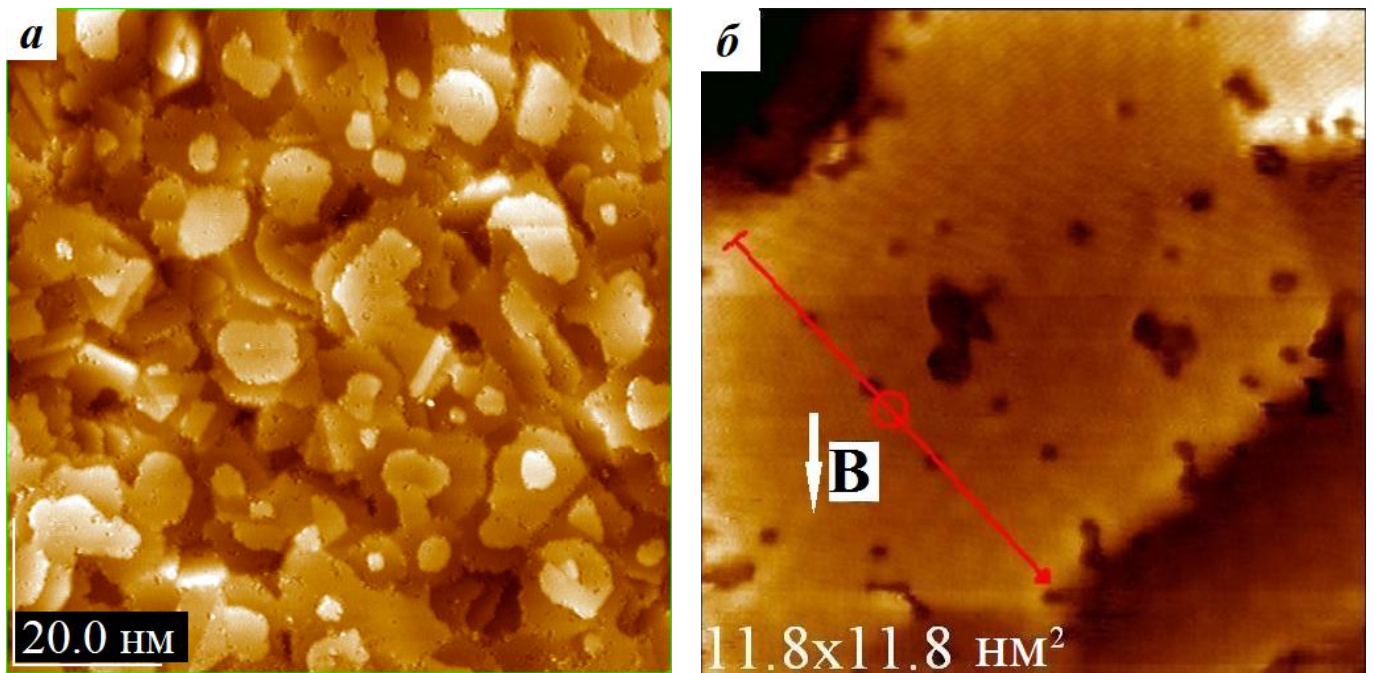
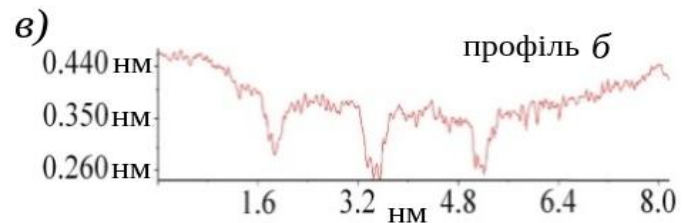


Рис. 2. Моношарові лусочкові структури золота на поверхні Si (111) 7x7: а) – СТМ зображення; б) – СТМ зображення окремої лусочки; в) – профіль на зображенні (б).



Вперше отримані лусочкові моношарові структури золота. Самозбірка лусочок здійснюється за рахунок двох механізмів — атомів, які осіли на зразок, через механізм теплового дрефту та потоку атомів від розплаву, який не до кінця заповнює вакансії (рис.2). Лінійні розміри лусочок знаходяться в інтервалі 5.0÷30.0 нм. Спостерігається висока вакансійна дефектність лусочок. Наявність точкових дефектів в ламелях визначається необхідністю мінімізації енергії ламелі. Аналіз круглих заглиблень з діаметром ~ 0.5 нм свідчить про наявність точкових дефектів, в яких відсутні 2-3 атома золота. Такий розмір дефектів є найбільш розповсюдженим для даних зразків. Однак, спостерігались дефекти з діаметром приблизно в 3 рази менше, що відповідало розміру атома золота. Детальний аналіз лусочок показує, що значна частина з них мають суттєвий прогин (рис.2,в) Лусочка із протяжністю ~ 8.0 нм на краях виступає на ~ 0.16 нм над уявною горизонтальною площиною лусочки. Даний факт може свідчити про можливе вільне існування країв моношарових ламелей золота. Дослідження лусочок золота з максимальною роздільною здатністю показало, що в лусочках спостерігається впорядкування атомів близьке до кристалографічної площини Au (111) (рис. 2, б, область В).

Срібло, осаджене термічним способом за один цикл напорошення, при КТ, у високому вакуумі, може утворювати моношарові 2D кластери. Нанотворення можуть мати вигляд правильних шестикутників, які складаються з кількох моношарів срібла. При цьому спостерігається самоорганізація наноструктур правильної форми. Атомарно пласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій підкладці монокристалу Si (111) 7x7 за допомогою термічного

нанесення при кімнатній температурі у високому вакуумі. Спостерігається утворення 2D кластерних утворень срібла з товщиною 3-4 МШ (рис. 3, а). При помірному термічному прогріві зразка з товщиною 8-9 МШ до 350 °С відбувається зміна морфології поверхні – спостерігається зменшення кількості шарів срібла та майже повне покриття поверхні. Зменшення кількості шарів та утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування, який полягає у зменшенні повної електронної енергії покриття (рис.3, б).

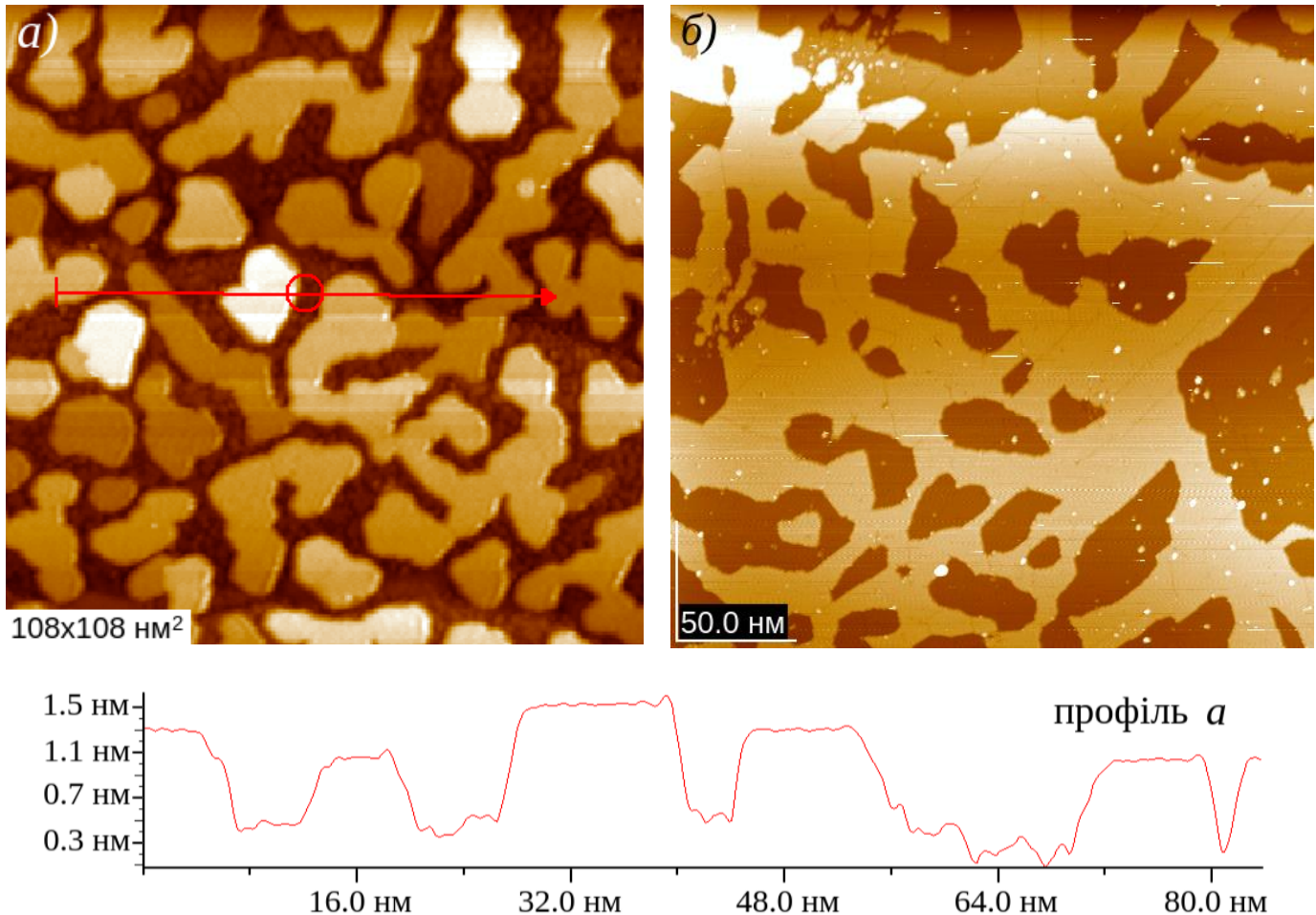


Рис. 3. 2D-наноструктури Ag на поверхні Si (111) 7x7: а) СТМ – зображення 2D - кластерів срібла; б) СТМ – зображення після термічної обробки - ефект "ковдри".

В процесі досягнення ефекту "ковдри" при помірному прогріві відбувається об'єднання 2D кластерів в атомно рівне покриття поверхні. Спостерігаються злиття "двовимірних" границь та поява топологічних неоднорідностей з глибиною до 0.04 нм (рис.4). Неоднорідності поверхні глибиною менш ніж пів розміру атома можна пояснити невідповідністю міжатомних відстаней в точках спостереження середній міжатомній відстані в площині Ag (111). Якщо врахувати, що атомне впорядкування в моношарах срібла близьке до Ag (111), то в результаті злиття 2D кластерів через різну орієнтацію атомних рядів в кластерах не настає повна релаксація міжатомних відстаней.

Для встановлення впливу невідповідностей атомних параметрів інтерфейсу і нанесення було проведено СТМ дослідження морфологічних властивостей наноструктур срібла при температурі рідкого азоту 77 К.

Встановлено, що охолодження зразка до температури рідкого азоту, не змінює морфологію поверхні.

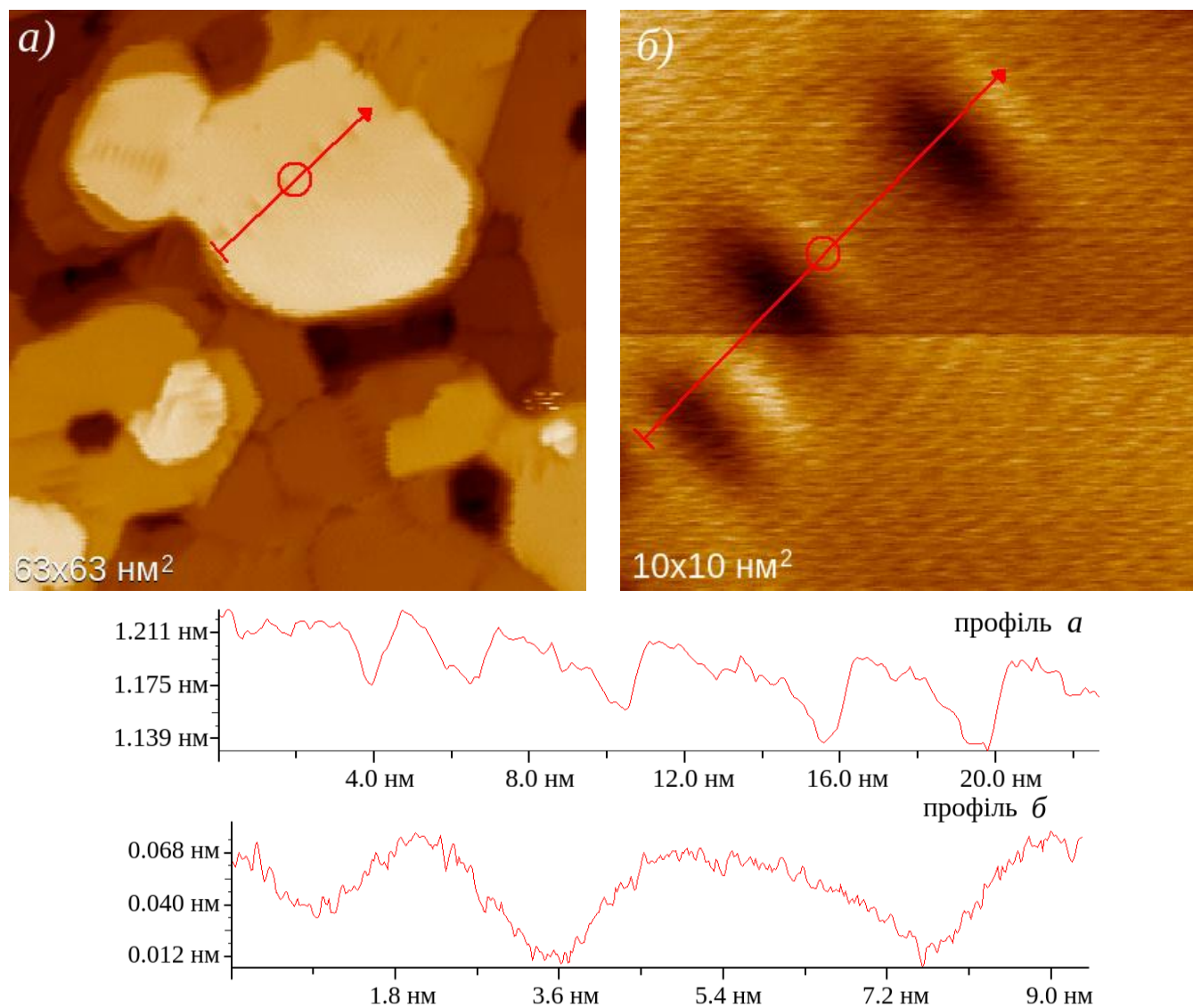


Рис. 4. Границі зерен 2D кластерів: а) СТМ зображення злиття кластерів; б) детальне СТМ зображення результати злиття границь зерен.

Відомо, що реконструйована монокристалічна поверхня Si (111) 7x7 при кімнатній температурі і надвисокому вакуумі через певний час руйнується через тепловий дрефт поверхневих атомів та вплив залишкової атмосфери. Прогрів зразка з ефектом "ковдри" при температурі ~ 750 К ініціював десорбцію срібла. Встановлена слабка взаємодія моношарових покриттів Ag із поверхнею Si (111) 7x7, що дозволяє очищувати монокристалічну поверхню кристала від металу із відтворенням реконструйованої поверхні Si (111) 7x7. Запропонований метод збереження реконструйованої монокристалічної поверхні Si (111) 7x7 можна в

подальшому використовувати для захисту монокристалічних поверхонь від руйнування.

Реконструйована монокристалічна поверхня Si (111) 7x7 є сильно поляризованою через те, що π -орбіталі кремнію мають певних кут з площиною поверхні. Через це було цікавим подивитись на поведінку не тільки міді, а і нікелю на даній поверхні. Досліджено механізм формування нанорельєфу нікелю на поверхні Si (111) 7x7 при термічному випаровуванні у вакуумі. На початковій стадії нанесення нікель формує атомарні островці висотою близько 0.11 нм. Збільшення в три рази часу нанесення приводило до перколяційного ефекту, при цьому наночастинки нікелю повністю покривали кремнієву підкладку. При збільшенні часу напорошення спостерігалось суцільне покриття поверхні.

Встановлені нанотрибологічні параметри субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для трансформованих поверхонь нікелю і благородних металів, та їх залежності від технологічних параметрів нанесення. Для кількісної оцінки субшорсткості були використані наступні параметри: R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} — середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини, середньоквадратичне значення відхилень профілю в межах базової довжини, сума середніх абсолютних значень висот п'яти найбільших виступів профілю і глибин п'яти найбільших впадин профілю в межах базової довжини, різниця між виступами і впадинами по десяти точках, співвідношення площ аналізованої області у випадку ідеально рівної поверхні до повної площі поверхні області що аналізується. При багатостадійному нанесенні має місце зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання максимальної різниці між виступами та впадинами (табл. 1).

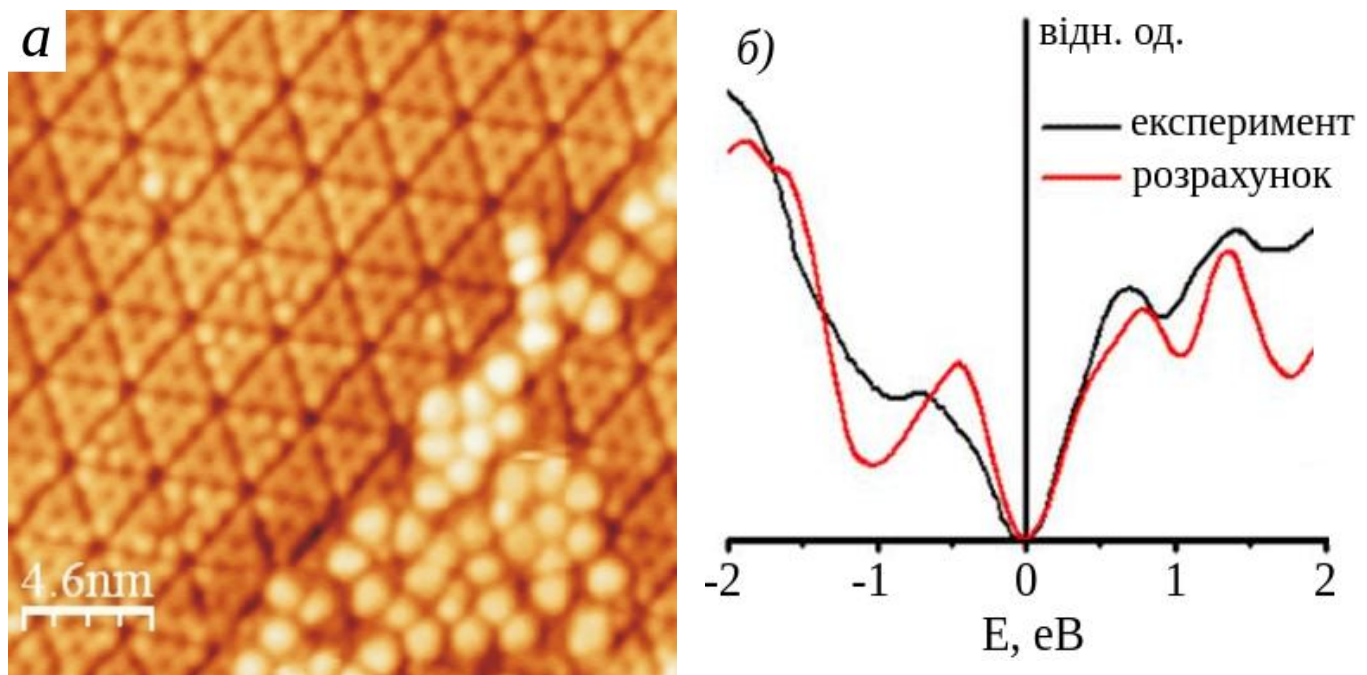


Рис. 5. а) СТМ зображення наноструктур Ni на поверхні монокристалу Si (111) 7x7 (напруга зміщення -2.0 В); б) Спектри тунельної спектроскопії та розрахункові густини станів наноструктур нікелю.

Нагрів зразка з повним покриттям поверхні Si (111) 7x7 нікелем до температури $\sim 980^\circ\text{C}$ продовж декількох хвилин та його подальшим охолодженням до кімнатної температури показав, що температурне навантаження призвело до десорбції нікелю та часткового відновлення поверхні Si (111) 7x7 (рис. 5). На наведеному зображенні видно реконструйовану поверхню кремнію на якій спостерігаються скупчення наночастинок однакової форми та розміру. Таке розташування є енергетично вигідним, адже при нагріванні та подальшому охолодженні поверхні кремнію відбувається встановлення рівноважного стану.

Таблиця 1. Зміна параметрів субшорсткості від часу нанесення нікелю на атомнорівну поверхню Si (111) 7x7.

t, c	R_w нм	R_q нм	R_{zjis} нм	R_z нм	S_{ratio}
1	0.044	0.061	0.494	0.529	1.01
3	0.035	0.045	0.334	0.442	1.00
5	0.058	0.075	0.632	0.749	1.01

Видно, що симетрія кластерних утворень нікелю на поверхні Si (111) 7x7 повторює симетрію підкладки. Встановлено, що визначальним фактором в механізмі впорядкування наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях кремнію виступають границі двійникування, які ініціюють утворення лінійних наноструктур нікелю.

На основі тунельних спектрів нанокластерів нікелю та квантово-механічних розрахунків (ТФГ) встановлена суттєва взаємодія Ni з підкладкою. Отримані кластерні сферо подібні наноструктури ~ 1.0 нм, які після температурного навантаження утворюють фазу NiSi_2 .

Індій, у порівнянні із попередньо розглянутими металами, має набагато меншу температуру плавлення — 156.6°C , що дозволило отримати у багато разів перегрітий розплав індію. Було встановлено, що ступінь перегріву розплаву не впливає на морфологічну картину наноструктур індію після осадження на монокристалічну поверхню Si (111) 7x7 (рис.6).

Спостерігається утворення кластерів однакових розмірів переважно правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію. Методами тунельної спектроскопії встановлена трансформація густини електронних станів In від окремого кластера (розміром ~ 10 нм) на поверхні Si (111) 7x7 до гронового покриття поверхні монокристала з товщиною покриття ~ 40 нм.

Показано, що при товщині покриття ~ 40 нм відбувається повна подібність кривої густини електронних станів кривій густині електронних станів масивного зразка.

Квантовомеханічні розрахунки зайнятих і вільних станів моношарових структур благородних металів на основі теорії функціоналу густини показали повну відповідність спектрам, що отримані методом тунельної спектроскопії. Тунельні спектри 6-7 МШ золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7 та розраховані відповідні щільності електронних станів мають суттєву схожість зі спектром валентної смуги масивного зразка золота.

У четвертому розділі “*Наноструктури Си, Ag та Au на монокристалічних поверхнях InSe та GaSe при їх термічному нанесенні*” досліджені наноструктури благородних 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 поверхонь.

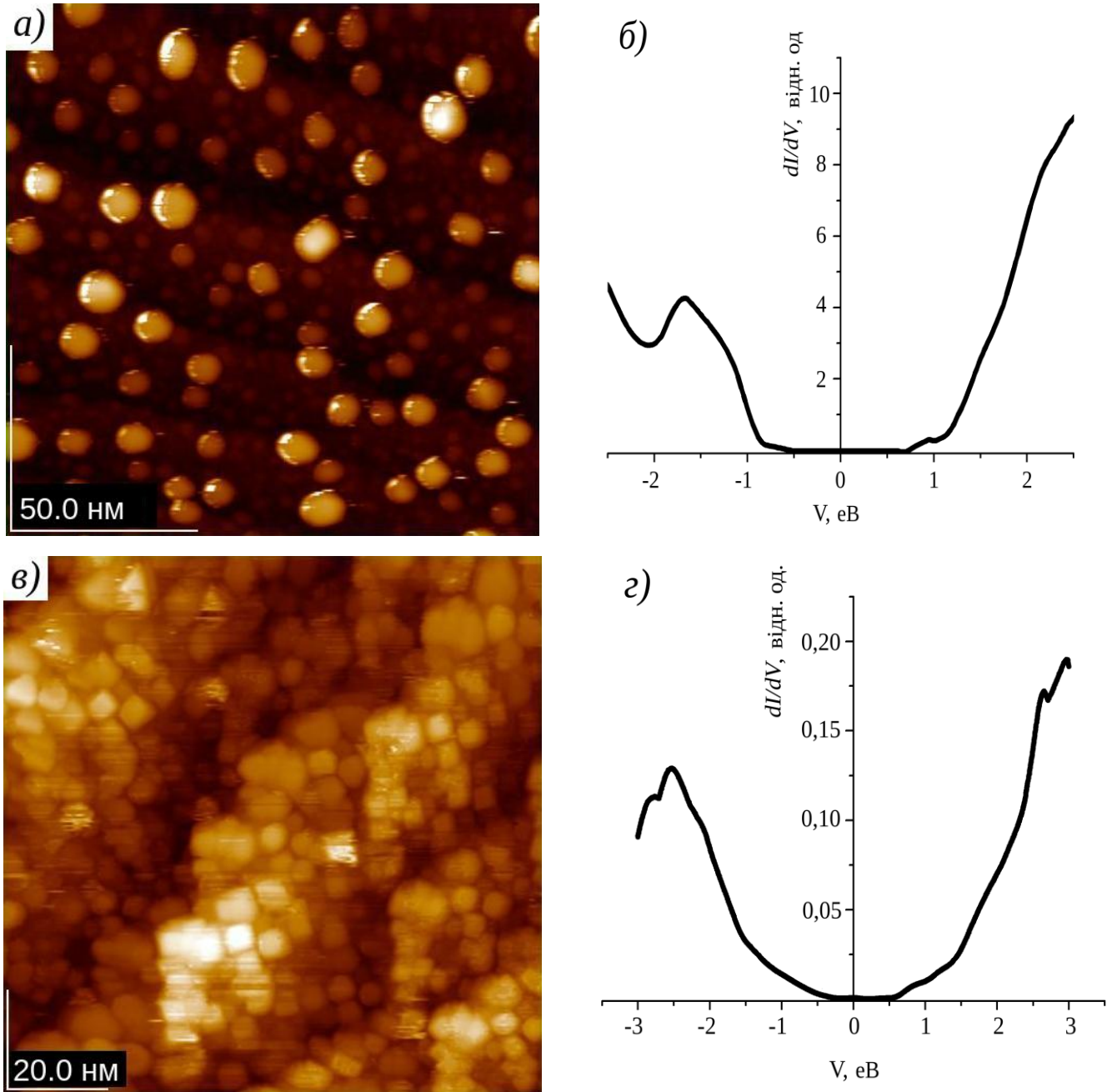


Рис. 6. а) - СТМ зображення поодиноких кластерів індію; б) - густина електронних станів окремого кластера In; в) - СТМ зображення суцільного покриття In; г) - густина електронних станів суцільного покриття.

Атомарно чиста поверхня напівпровідникових кристалів InSe (0001) та GaSe (0001) отримувалась методом зламу у надвисокому вакуумі (10^{-8} Па). Оскільки

криві вольт-амперних характеристик виходили досить гладкими, то отримували лише першу похідну при отриманні кривих повних густин зайнятих і вільних станів монокристалів (0001) InSe. Ширина забороненої зони атомарно чистої поверхні монокристала InSe (0001) виміряна методом тунельної спектроскопії демонструє відхилення ~ 0.2 eV від інших методів (~ 1.4 eV проти ~ 1.2 eV), що обумовлено поверхневим ефектом (рис.7). Дослідження енергетичних станів електронів при температурі рідкого азоту (77 K) показало істотні зміни, в області зайнятих станів основний пік на -1.0 eV розчеплюється на два піки. Низькі температури дозволяють надійніше досліджувати енергетичні рівні Шоклі. Спостерігається зменшення ширини спектральних ліній, а також зменшення відстані між першими максимумами в області зайнятих і вільних станів.

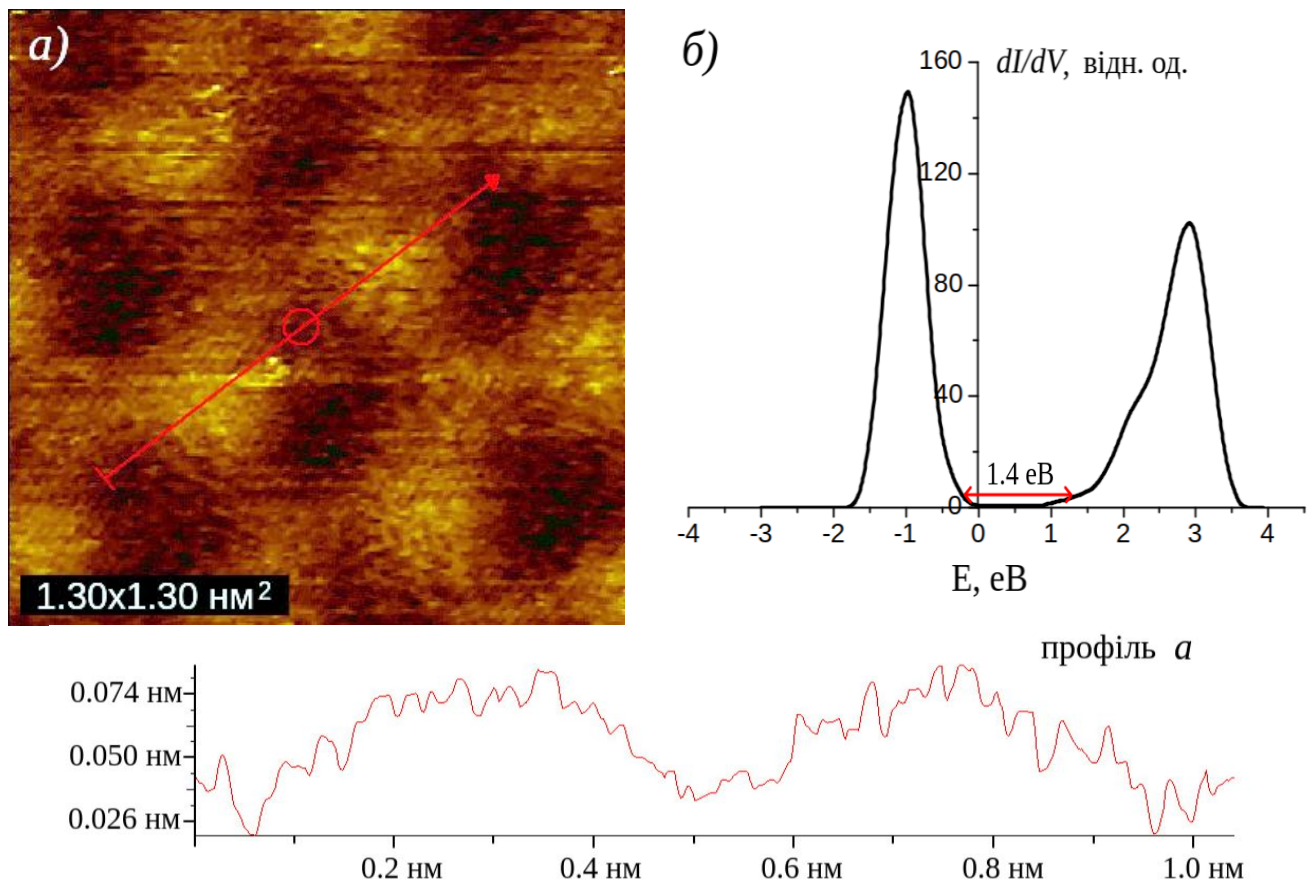


Рис.7. Атомарно чиста монокристалічна поверхня (0001) InSe – (а) та спектр зайнятої та вільної частини валентної смуги InSe – (б).

Профіль на атомарно чистій поверхні (0001) InSe (рис. 7) показує, що перепади висот становлять ~ 0.05 nm, що відповідає радіусу атома. Топологічні розміри атомів знаходяться в межах 0.2 nm, а міжатомні відстані 0.45 nm. Довідкові дані по міжатомній відстані не суттєво відрізняються від наведених через те, що зображення поверхні в тунельній мікроскопії відображає відстані між самими поверхневими атомами, відстань між якими дещо змінюється за рахунок поверхневого ефекту.

Досліджено механізми формування наноструктур міді і золота на ван-дер-ваальсовій поверхні напівпровідникового монокристалу InSe (0001) при вакуумному

термічному нанесенні без охолодження зразка, які є поєднанням різних механізмів осадження з атомарної металевої газової фази. Так для міді характерний мономодальний розподіл розмірів сферичних кластерів, в той час як золото формується у вигляді лускатої структури правильної форми (рис.8). Середній розмір кластера міді складає ~ 8.0 нм. Спостерігається суттєве лінійне впорядкування кластерів на поверхні, яке може характеризувати критичне заповнення поверхні кластерами при якому починають спостерігатись процеси самовпорядкування.

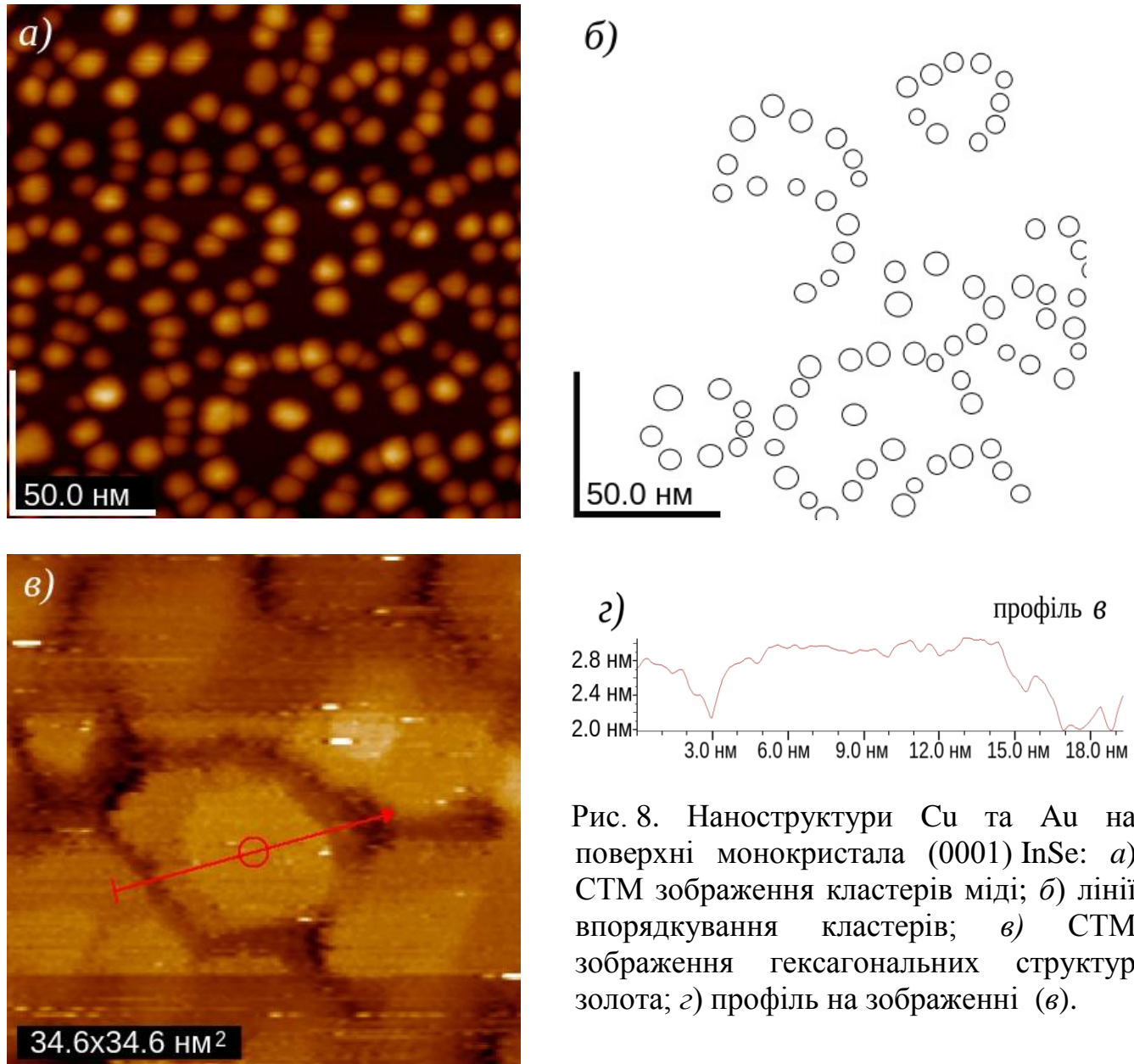


Рис. 8. Наноструктури Cu та Au на поверхні монокристала (0001) InSe: а) СТМ зображення кластерів міді; б) лінії впорядкування кластерів; в) СТМ зображення гексагональних структур золота; г) профіль на зображенні (в).

Розмір гексагональних ламелей золота складав ~ 15.0 нм у довжину та 0.6 нм в товщину, що має відповідати 3 МШ. Встановлено малий вплив симетрії монокристалічних поверхонь InSe (0001) та GaSe (0001) на геометрію і симетрію утворюваних наноструктур міді і золота. Шестикутна форма ламелі, з огляду на все, визначається формуванням площини золота (111).

Деяко інша картина спостерігається при нанесенні золота на GaSe (0001). Ландшафт поверхні характеризувався нерівностями до 1.0 нм, що свідчило про

майже рівномірне нанесення наночастинок золота на поверхню. Кластери, в цілому, випадковим чином орієнтовані на поверхні, при цьому вони мали розкид розмірів до ~18.0 нм. Через повне заповнення всієї поверхні напилення кластерами можна зробити висновок, що перколяційний ефект настає вже після першого напилення.

Спостерігалися області, в яких на вершинах кластерів формувалися рівні площинки, іноді у вигляді моношарів. Топологічні розміри таких моношарових областей не перевищували 10.0 нм.

Таким чином, ріст кластерів золота з атомарної фази в кінцевому результаті завершується утворенням моношарових структур у верхній частині кластерів (рис.9, а).

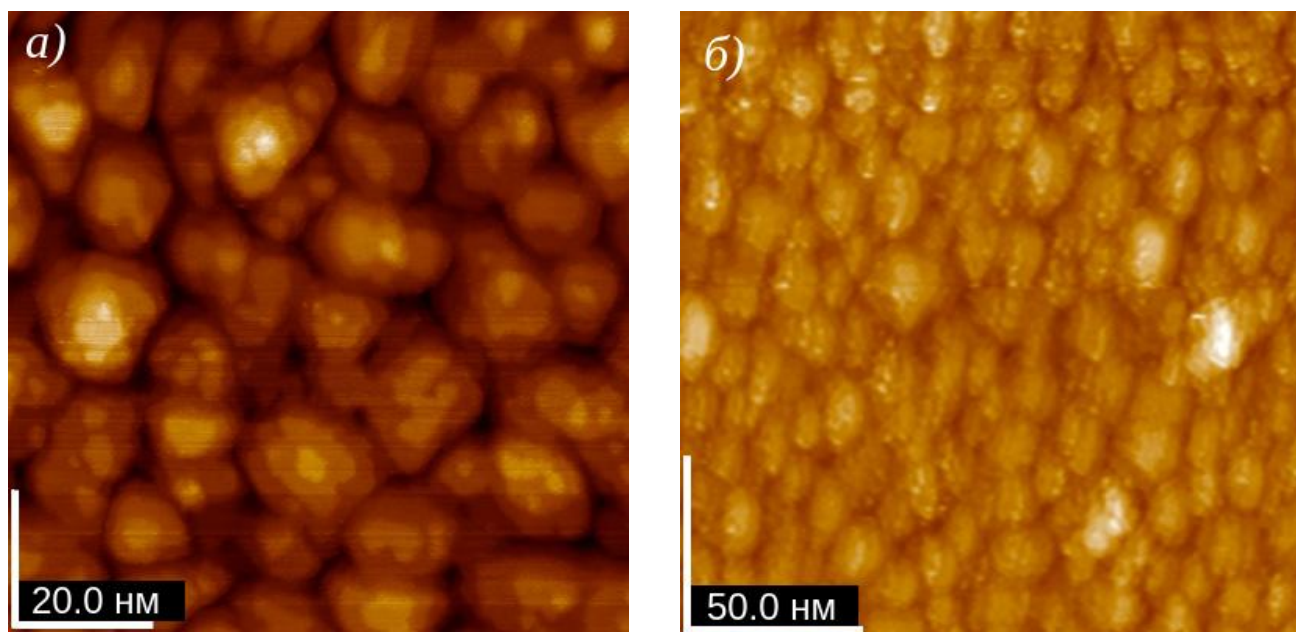


Рис. 9. Кластерні структури золота на поверхні монокристала (0001) GaSe: формування моношарових структур у верхній частині кластерів (а); трансформація поодиноких кластерів в грона (б).

Встановлено, що при досягненні кількості напилених частинок на поверхні (0001) GaSe деякого критичного значення, відбувається трансформація кластера, який складається з декількох наночастинок, в одну частинку, що супроводжується зникненням границь між частинками, а також вільного об'єму між ними (рис.9, б). Механізм росту золота на поверхні монокристала (0001) GaSe, в цілому, відповідає механізму Странскі-Крастанова.

У п'ятому розділі *“Морфологічні особливості поверхні, електронна будова та процеси релаксації в наноструктурованих системах на основі заліза”* методами високовакуумної тунельної мікроскопії атомної роздільної здатності, тунельної, рентгенівської та EXAFS-спектроскопії досліджено морфологічні особливості поверхні при термічній обробці в широкому діапазоні температур — від кімнатної температури (КТ) до 700 °С та електронна і атомна будова аморфних металевих сплавів на основі заліза.

Накопичення даних по атомній і електронній будові 3D наноструктурованих систем, зокрема, АМС, є необхідною умовою для побудови принципів організації неупорядкованих металевих структур в цілому. У зв'язку з цим експериментальні дослідження температурних релаксаційних процесів і їх впливу на атомну, електронну будову та морфологічні особливості поверхні АМС в процесі обробки є одним із важливих завдань.

Для вихідних аморфних сплавів на основі заліза, зокрема $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$, характерна наявність значного окисненого поверхневого шару на глибину до 150 нм (рис.10). Крім зв'язків C-C в цьому шарі виявлено зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук C=O. В окисненому шарі бор знаходиться в сполуці BN. Інтенсивність лінії бору майже не змінюється в залежності від глибини травлення, тобто має місце добра розчинність бору в об'ємі стрічки. Спостерігається значна поверхнева сегрегація кремнію, концентрація якого зберігається постійною, як в окисненому шарі так і по глибині стрічки. В об'ємі стрічки виявлено присутність карбіду кремнію Si-C, а також незначні кількості кисню та азоту. Оскільки міжатомна відстань Fe-Si більша за відстань Fe-B і близька до відстані Fe-Fe дифузія призводить до того, що атоми Si при формуванні кристалічної структури займають місця атомів заліза. З огляду на вищесказане, це може бути одним із можливих механізмів поверхневої сегрегації кремнію.

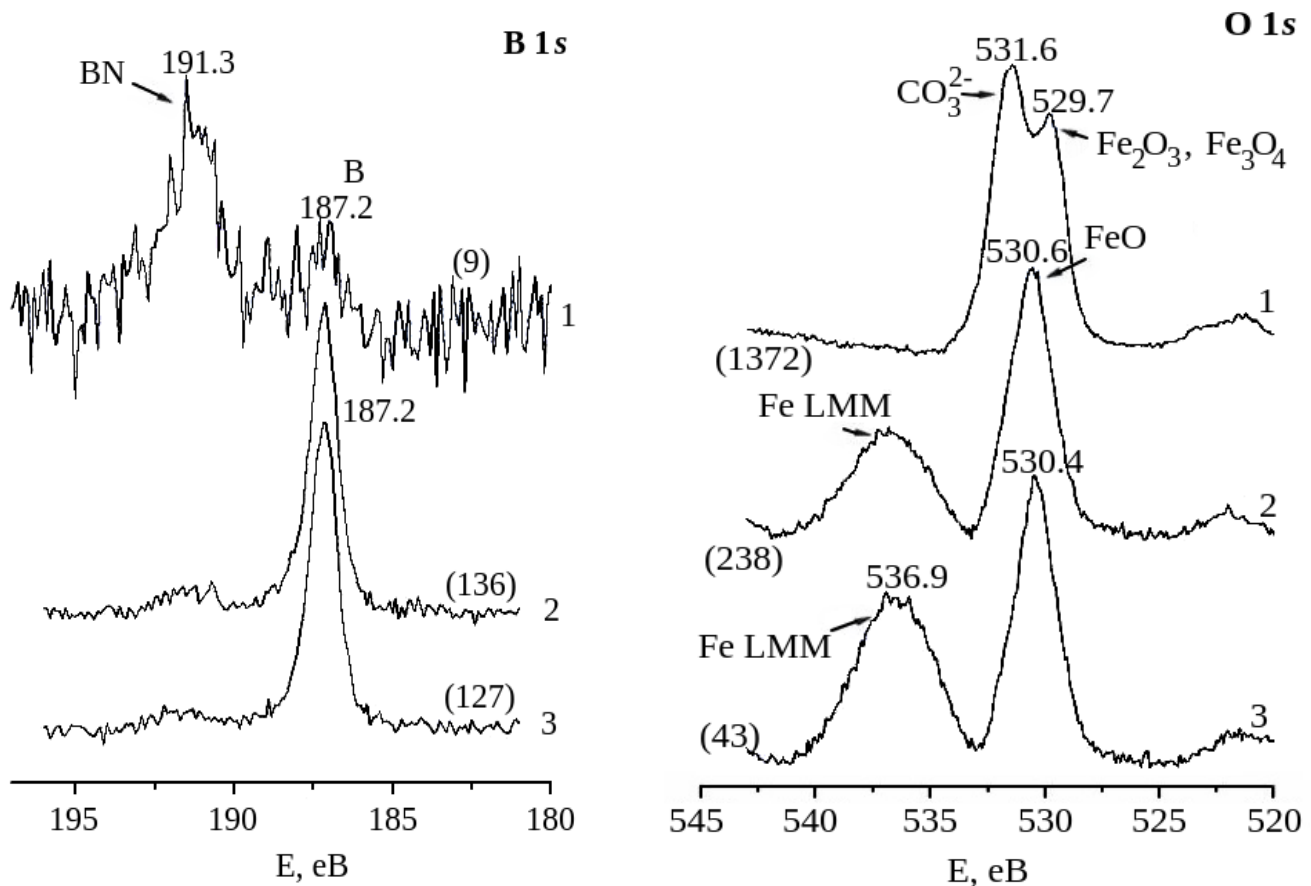


Рис. 10. Рентгенівські фотоелектронні спектри B 1s та O 1s в АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$: 1 – початковий зразок, 2 – перше іонне травлення - 15 хв; 3 – друге іонне травлення – 15 хв (в дужках вказані інтенсивності головних максимумів).

В процесі прогріву аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами Fe і Si, що призводить до збільшення стабілізації аморфної структури. Вуглець на поверхні досліджуваних АМС в основному в окисненому стані, в той час як в об'ємі він знаходиться у вигляді сполук із кремнієм, з огляду на все, у вигляді карбиду кремнію.

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 сплавів знаходиться в локальному мінімумі щільності електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану (рис.11).

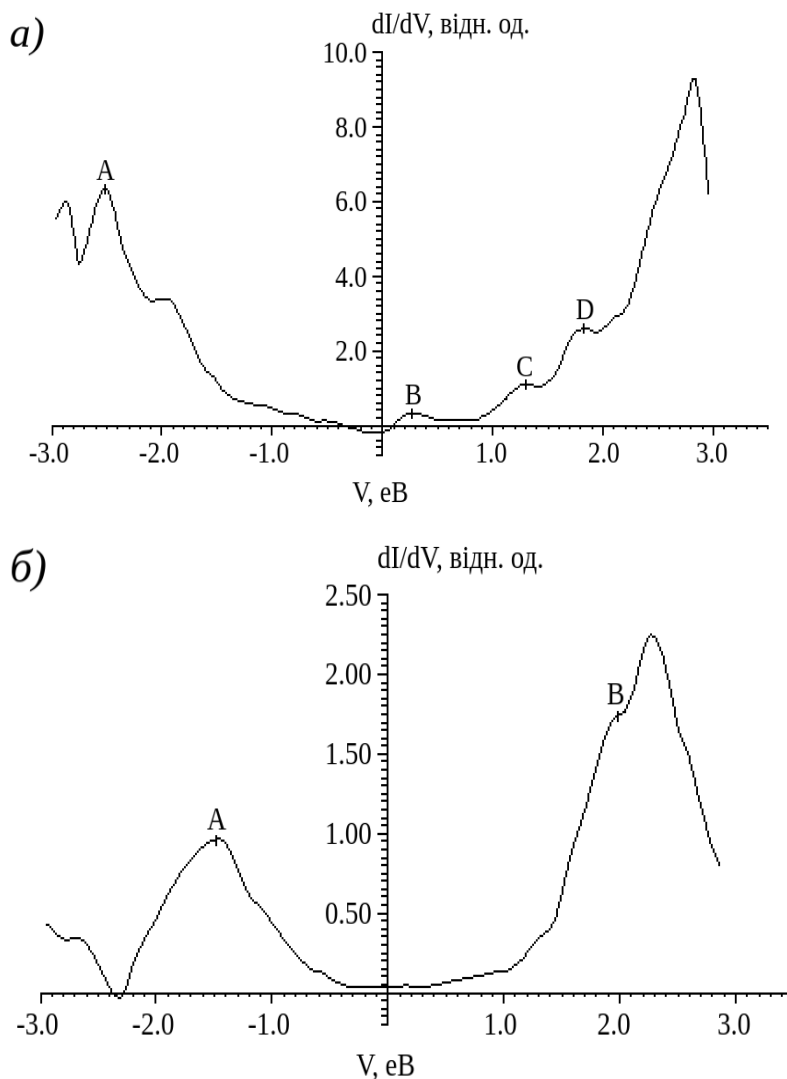


Рис. 11. Густина вільних і зайнятих електронних станів АМС $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ при КТ (а) та 600 °С (б).

Досліджено процеси температурної релаксації в широкому інтервалі від кімнатної температури до 700 °С та при охолодженні до температур рідкого азоту. Перехід від кімнатної температури (а) до 600 °С (б) для АМС $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ супроводжується зсувом піку d-станів Fe у бік рівня Фермі.

Встановлено залежність параметрів субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} і R_z від температури. Для сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ в інтервалі нагріву від КТ до 700 °С спостерігається не монотонна залежність параметрів субшорсткості від температури. При температурах близько 500 °С відмічено утворення наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів (рис.12). В умовах далеких від рівноважних відбувається утворення голкоподібних нанокристалів заліза. В умовах повної кристалізації при 700 °С спостерігаються

терасові структури, при деякому зменшенні параметрів нанощорсткості за допомогою утворення практично рівних площин більш ніж 200 нм. Середні розміри нанокристалів при помірних температурах відпалу мають розмір близько 15 нм, що

можна порівняти з довжиною магнітної обмінної кореляції. Така картина розподілу середнього розміру кластера призводить до просторового усереднення магнітної анізотропії та, як наслідок, до істотного зниження коерцитивної сили.

Залежно від локальної атомної впорядкованості, що впливає на процес зародкоутворення, формуються невеликі області нанокристалів, які на ранніх стадіях кристалізації розділені між собою аморфною фазою і об'єднуються зі збільшенням температури і часу прогріву. Спостерігається зміщення основного піку, що характеризує d -зону заліза, у бік рівня Фермі, при переході від кімнатної температури до температури 500 °С. Встановлено суттєве зменшення відстані між основними особливостями зайнятих і вільних електронних станів при переході до температури 500 °С.

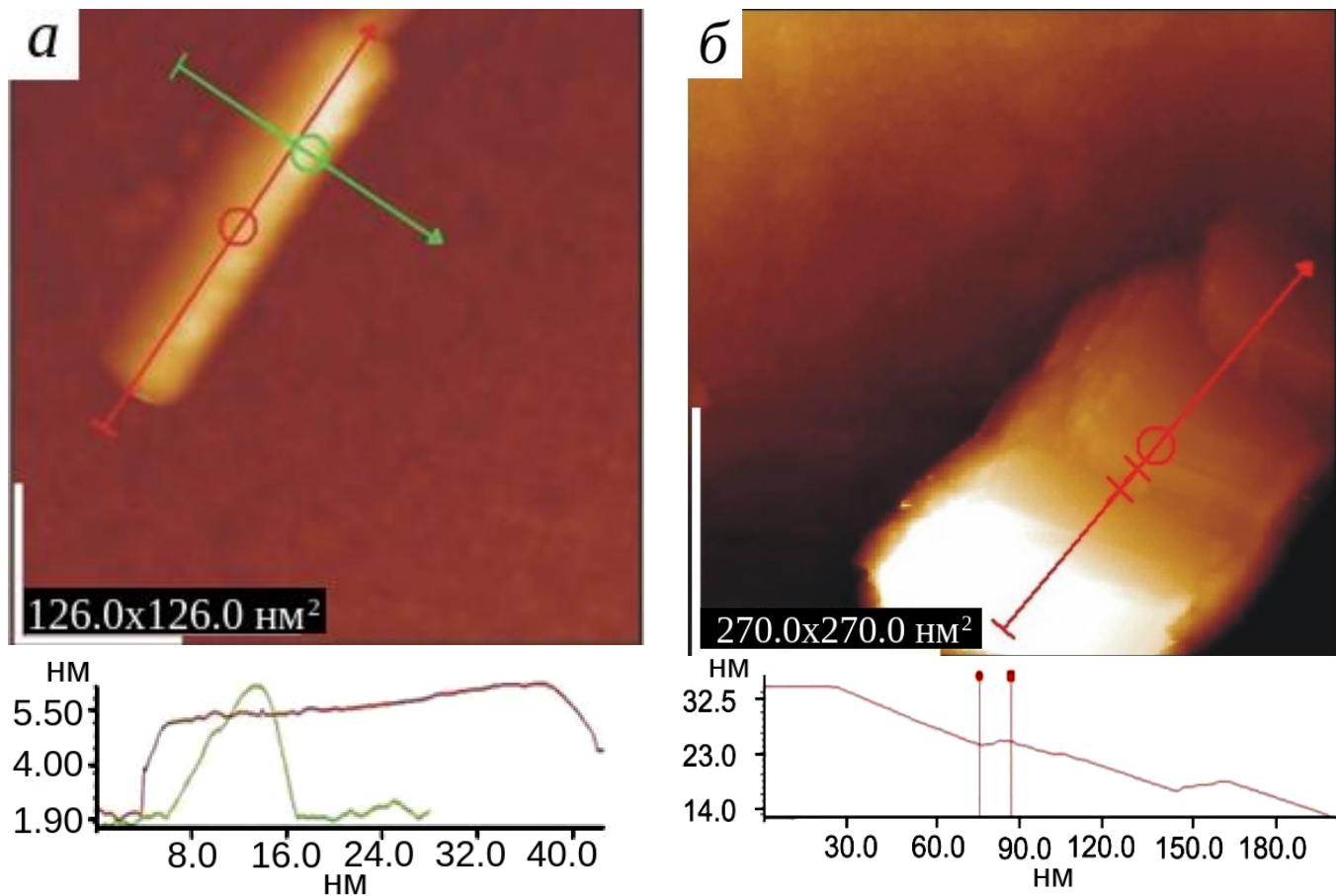
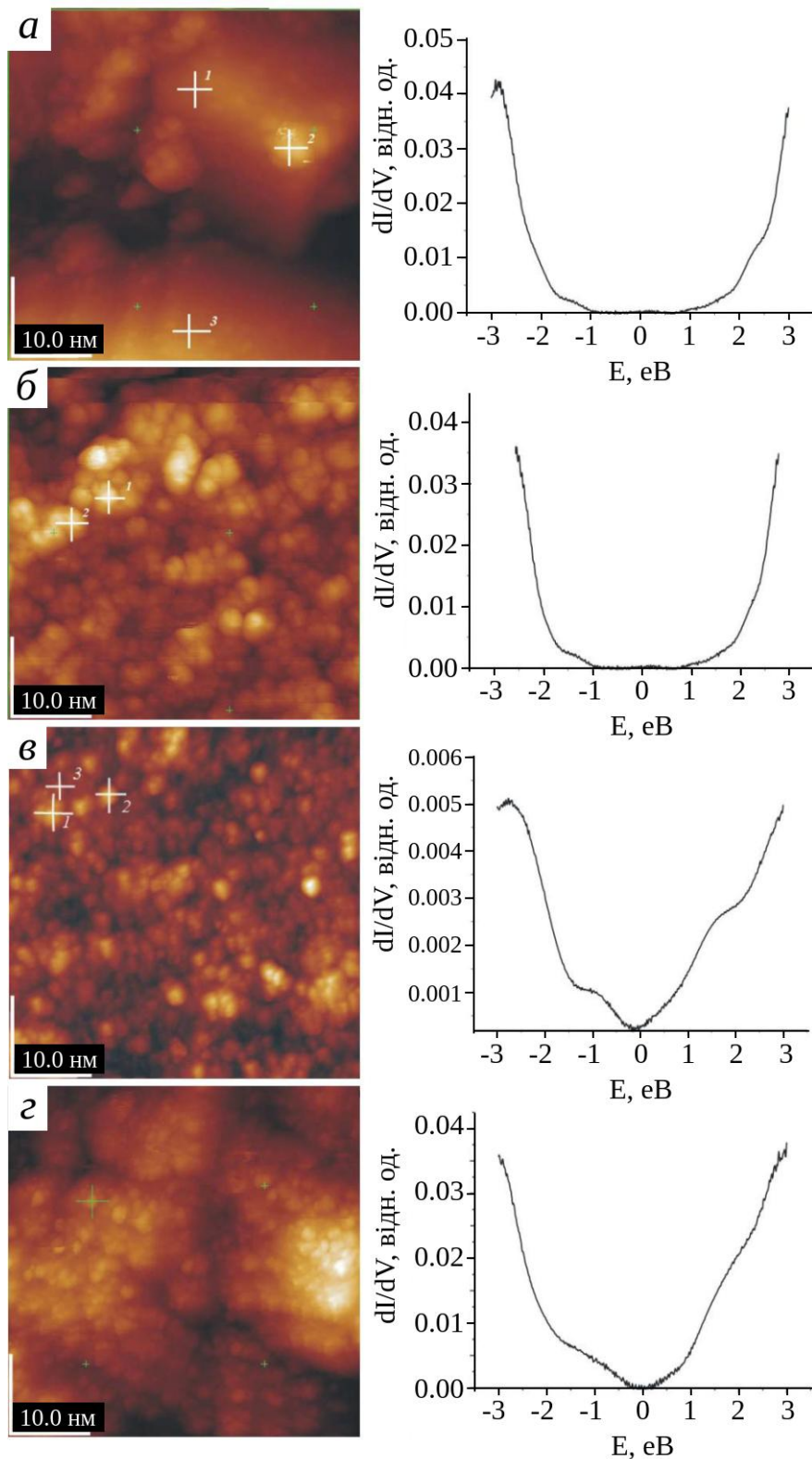


Рис. 12. СТМ-зображення нанострижнів на поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурі 500 °С (а) та терасових наноструктур на поверхні АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурі 700 °С (б).

Аналіз параметрів асиметрії основних рівнів $\text{Fe } 2p_{3/2}$ і $\text{Co } 2p_{3/2}$ показав, що при збільшенні концентрації заліза в АМС параметр асиметрії $\text{Co } 2p_{3/2}$ зменшується, тоді як параметр асиметрії $\text{Fe } 2p_{3/2}$ електронного рівня збільшується, що свідчить про зменшення і збільшення електронної густини на рівні Фермі в місцях розташування атомів заліза і кобальта.

Отримані результати методом EXAFS-спектроскопії АМС систем Fe-Co-B і Fe-Cr-B добре інтерпретуються в рамках кластерної мікронеоднорідної моделі будови

АМС. Для досліджуваних АМС показана можливість існування мікрообластей трьох типів: мікрообластей, збагачених бором і що характеризуються близьким порядком



по типу боридів, а також мікрообластей, збіднених бором; ці мікрообласті, в свою чергу, характеризуються наявністю двох типів близького порядку, що відрізняються для мікрогрупвань, збагачених першим перехідним металом, і мікрогрупвань, збагачених другим перехідним металом.

Рис. 13. Динаміка трансформації густин електронних станів АМС в умовах інтенсивної кристалізації:

а) - СТМ зображення поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (500 °C) та спектри dI/dV ;

б) - СТМ зображення поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (550 °C) та густина електронних станів кластерів;

в) - СТМ зображення поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (600 °C) та спектри dI/dV ;

г) - СТМ зображення поверхні $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ (700 °C) та спектри dI/dV .

Механізм структурної релаксації АМС 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 стрижней 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.

Прогрів АМС при температурах нижче температури склування супроводжується, як відомо, структурною релаксацією.

Методами високовауумної зондової мікроскопії та тунельної спектроскопії досліджена динаміка трансформації морфології поверхні та густини електронних станів АМС в умовах структурної релаксації.

Характерною особливістю є спектри тунельних електронів, які були отримані в міжкластерній області. Більшість отриманих залежностей dI/dV у міжкластерній області вказує на те, що вона ближче за все до фази α -заліза.

Утворення сферичних стійких кластерів на основі Fe-Si та Fe-B скоріше за все відбувається на стадії надшвидкого охолодження розплаву за механізмом пріоритетності зв'язку Fe-B та Fe-Si над Fe-Fe, а не сегрегації легких елементів в процесі структурної релаксації. Даний висновок підтверджується наявністю таких кластерів у вихідному аморфному сплаві.

Найбільш характерні зміни в АМС спостерігаються при температурі 500 °C та вище. Спостерігається ріст кластерних утворень в результаті чого формуються кластери значно більшого об'єму. Нагрівання до 550 °C особливих змін в електронну структуру кластерів різних розмірів не вносить, як можна бачити на рис. 13 а,б. Схожа форма кривих для двох різних за розмірами кластерів та різних температур (рис. 13 а,б) дозволяє зробити висновок, що ріст кластера супроводжується збереженням хімічного складу кластерів. Виходячи з аналізу спектрів електронних станів можна зробити висновок, що процес кристалізації починається з температури 350 °C та триває аж до 550 °C. Подальше підвищення температури не приводить до істотних змін в кривих густин електронних станів (рис. 13 в,г).

У шостому розділі *“Наноккомпозити на основі вуглецевих наноструктур та нанодисперсного апатиту кальцію”* описано фізико-хімічні властивості вуглецевих наноструктур і нанодисперсного апатиту кальцію та синтез і властивості ряду наноккомпозитів на їх основі для біомедичного призначення. На сьогодні створення електропровідних наноккомпозитів на основі вуглецевих наноматеріалів та нанодисперсного апатиту кальцію для біомедичного застосування є актуальною задачею через відновлення не тільки кісткової тканини, але і відновлення провідності нервових імпульсів.

В роботі вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного графіту і нанодисперсного гідроксоapatиту кальцію. Отримано два види зразків: I - композит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна; II - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна +епоксидний олігомер. Методами електронної скануючої мікроскопії досліджено морфологічні особливості зразків. Композити мають різну будову поверхні (рис.14 а,б) майже на всіх масштабах ієрархічного устрою, однак, як було показано, додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри зразка на нанорівні (рис.14 в, г).

Розглянуто питання електронно-енергетичної будови, взаємозв'язку атомної та електронної будови, а також функціональних властивостей синтезованих комплексів. Досліджено механізми взаємодії нанорозмірних частинок апатиту з вуглецевими наноматеріалами. Модифікація апатиту вуглецевими наноматеріалами,

як правило, призводить до утворення молекулярних комплексів і впорядкування структури зі збільшенням частки ковалентної складової в загальному балансі хімічного зв'язку. Мікроскопічні та РФС дані показали наявність великої кількості як електропровідних так і непровідних ділянок в композиті І. Встановлено наявність перколяційного ефекту, який призводить до незначної електропровідності композиту І. Додавання епоксидного олігомеру в композит ІІ сприяє формуванню значно більш міцних зв'язків між провідними фрагментами зразка і, як наслідок, композит ІІ є значно більш однорідним по провідності і проявляє властивості провідника. Електрофізичними методами виміряно омичний і реактивний імпеданс зразків.

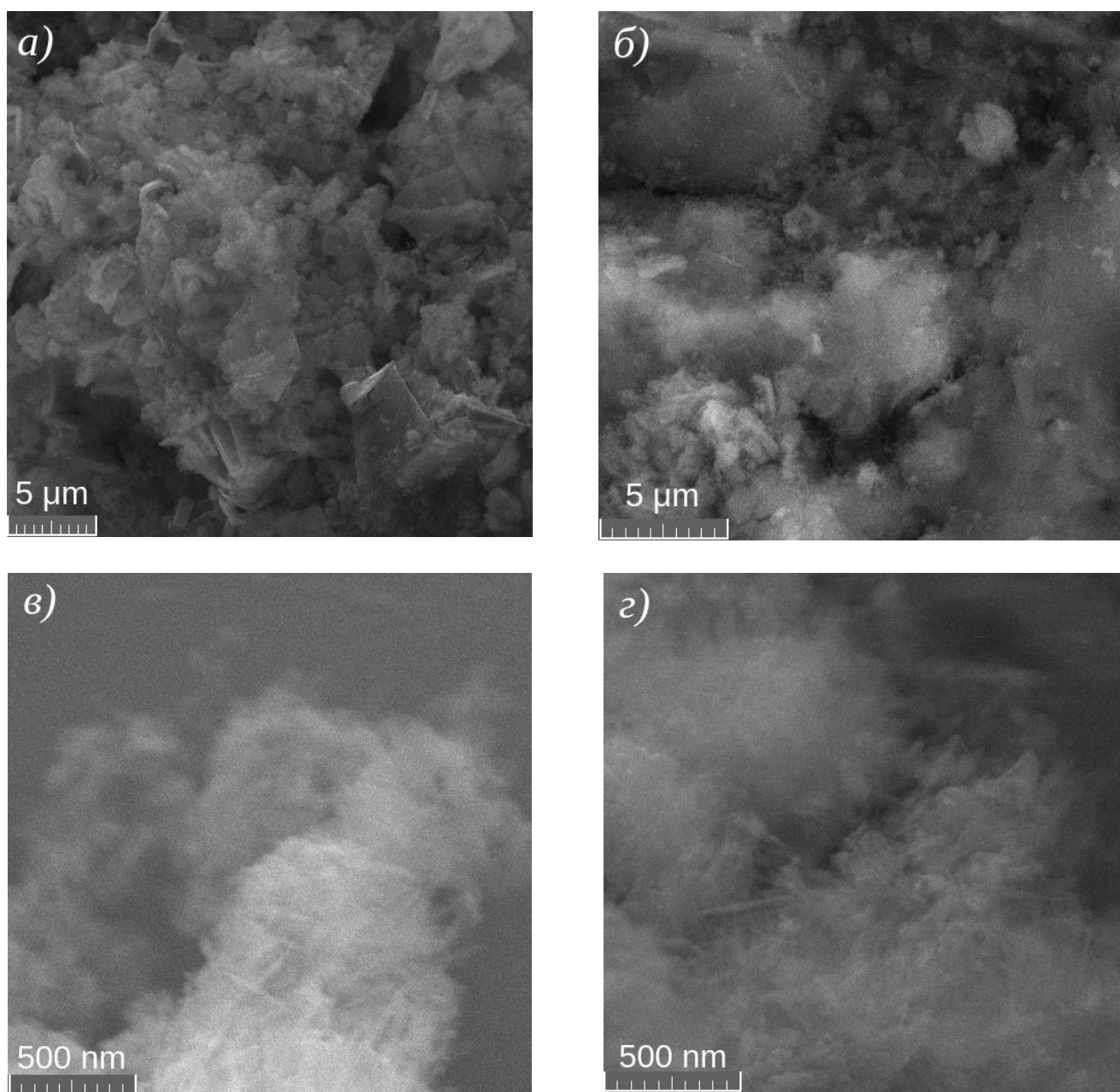


Рис.14. СЕМ-зображення зразків композитів І та ІІ: зображення композитів І та ІІ при малому збільшенні (а), (б); зображення композитів І та ІІ при максимальному збільшенні (в), (г).

Аналіз РФС даних обох композитів показав, що додавання графіту або/та епоксидного олігомеру істотно змінює зарядовий стан атомів і природу хімічного зв'язку в зразку. Додавання епоксидного олігомеру до складу композиту призводить до зменшення негативного заряду на кисні і збільшення його на атомах кальцію, що вказує на зменшення іонної складової хімічного зв'язку в загальному балансі хімічного зв'язку. Окрім зв'язків -C-C- в досліджуваних сполуках виявлені зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук типу -C-O- і -C=O. Для композиту II спостерігається збільшення відносної частки зв'язків -C=O в загальному балансі зв'язків вуглецю.

Отримані композити мають високу термічну стійкість, властиву гідроксоапатиту і можуть бути перспективними у використанні для широкого спектра застосувань. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

Встановлено, що основними особливостями електронної будови розглянутих сполук є подібність *K*-спектрів кальцію, а також істотна локалізація *d*-оболонки кальцію, що визначає її атомноподібний характер. Встановлено збільшення електронної густини на атомах кальцію для композитів гідроксиапатит кальцію-вуглецеві наноматеріали, яке обумовлене наявністю у кальцію *3d* рівня, що зароджується.

Результати досліджень можуть бути використанні при створенні біоматеріалів нового покоління з регульованими макро- та наноструктурними характеристиками для забезпечення біомедичних потреб.

ВИСНОВКИ

1. Вперше в умовах надвисокого вакуума та без охолодження зразка синтезовано самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7, механізм формування яких визначається особливостями поведінки електронної густини на краях моноатомних щаблин росту. Крайні атоми щаблин мають більш високий енергетичний стан і тому, як наслідок, ріст кожної наступної моноатомної площини починається не від її краю, а з певної характерної відстані ~ 3 нм від неї, яка забезпечує релаксацію неоднорідностей густини електронних станів, що і визначає пірамідальну форму утворень.
2. Встановлено, що симетрія поверхні інтерфейсу монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при високовакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) 7x7 площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення.
3. Вперше отримані моношарові лусочкові структури золота. Наявність точкових дефектів в моношарових ламелях золота детермінована необхідністю мінімізації

енергії. Методами зондової мікроскопії показана можливість вільного існування моношарових структур благородних металів без інтерфейсу.

4. Атомарно пласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій поверхні монокристалу Si (111) за допомогою термічного нанесення в умовах надвисокого вакууму при кімнатній температурі. Відбувається утворення декількашарових 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сот градусах Цельсія призводить до їх розтягування в атомно рівне покриття поверхні. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування.

5. Трансформація границь 2D моношарових кластерів срібла на поверхні Si (111) 7x7 при помірному відпалі до 350 °C призводить до появи топологічних неоднорідностей глибиною до 0.04 нм, які детерміновані відсутністю повної релаксації міжатомних відстаней у міжкластерній області.

6. 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. Запропонований метод довгострокового збереження реконструйованої поверхні Si (111) 7x7 може бути використано для захисту таких монокристалічних поверхонь від руйнування.

7. Встановлено механізм впорядкування нульвимірних наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях кремнію при вакуумному термічному нанесенні. Симетрія розташування кластерних утворень 3d-металів на поверхні Si (111) 7x7 повторює симетрію підкладки. Визначальним фактором виступають границі двійникування, які ініціюють лінійне впорядкування. Термічне нанесення нікелю без охолодження зразка у надвисокому вакуумі на поверхню монокристалу Si (111) 7x7 з подальшим відпалом приводить до утворення кластерів NiSi_2 з характерним розкидом за розміром навколо 1.0 нм та областю їх локалізації вздовж границі двійникування кристалу.

8. Встановлені нанотрибологічні параметри субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для поверхнево нанесених наноструктур нікелю і благородних металів, та їх залежності від технологічних параметрів нанесення. При багатостадійному нанесенні має місце зростання розміру кластерів зі збереженням тенденції зростання максимальної різниці між виступами та впадинами.

9. Термічне нанесення індію на поверхню Si (111) 7x7 і Si (110) ініціює утворення кластерів правильної кубічної форми, що свідчить про формування нанокристалів індію. Встановлена динаміка трансформації густини електронних станів In від окремого кластера (розміром ~ 10 нм) на поверхні Si (111) 7x7 до гронового покриття поверхні монокристала з товщиною покриття ~40 нм. Густина електронних станів покриття з товщиною ~40 нм відповідає густині електронних станів масивного зразка.

10. Встановлено малий вплив поверхні InSe (0001) та GaSe (0001) на геометрію утворюваних наноструктур міді і золота при їх термічному нанесенні у високому вакуумі без охолодження зразка. Механізми утворення наноструктур міді і золота на ван-дер-ваальсових поверхнях монокристалів не можуть бути однозначно описані відомими механізмами росту. Вакуумне термічне нанесення Cu і Au на поверхню монокристала InSe (0001) при однакових умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Для міді

характерний мономодальний розкид розмірів кластерів (~ 10.0 нм), в той час як для золота формуються моношари ламелевої структури.

11. Встановлено температурні залежності трибологічних параметрів наношорсткості аморфних металевих сплавів на основі заліза R_a , R_q , R_{zjis} и R_z в інтервалі нагріву від КТ до 700°C . Релаксаційні температурні процеси в аморфних металевих сплавах супроводжуються утворенням на поверхні зразків наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів – нанокристалів заліза. Монокристали заліза при помірних температурах відпалу мають розмір близько 15 нм, що співрозмірно з довжиною магнітної обмінної кореляції. Такий розподіл середнього розміру кластерів може призводити до просторового усереднення магнітної анізотропії та, як наслідок, до істотного зниження коерцитивної сили.

12. Методом тунельної спектроскопії в АМС на основі заліза виявлено області зі зниженою провідністю, що характерно для нанофаз Fe-Si та Fe-B. Спостерігаються істотні неоднорідності густин електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. В процесі термічної обробки аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами Fe і Si, що призводить до збільшення стабілізації аморфної структури. Рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі густини електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану. При переході від кімнатної температури до температури 500°C густина зайнятих електронних станів характеризується зміщенням основного піку d -зони заліза у бік рівня Фермі.

13. Для вихідних поверхонь АМС на основі заліза характерна присутність оксиду та карбиду кремнію, бор на поверхні знаходиться у сполуці BN. Концентрація кремнію мало змінюється при переході від поверхні до об'єму зразка. В об'ємі зразка встановлена наявність незначної кількості вуглецю та кисню, що з огляду на все, визначається технологічними умовами отримання сплавів.

14. Вперше отримано гібридні наноструктури на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і нанодисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, нанодисперсного графіту та целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. L. Bulavin, V. Karbivskyy, V. Artemyuk, **L. Karbivska**. Relaxation and Vitrification Processes of Disordered Iron Based Systems // in Modern Problems of Molecular Physics, Springer, Berlin Heidelberg – 2018. – Chapter 14, pp. 331–372. ISBN 978-3-319-61108-2. DOI 10.1007/978-3-319-61109-9_14. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях і написання глави колективної монографії).
2. **L.I. Karbivska**, V.L. Karbivskii. Apatites and tetraoxide compounds // Kyiv,

Akademperiodyka, “Ukrainian scientific book in a foreign language“ – 2019. – 232 p. (*Особистий внесок здобувача: участь у постановці задач, аналіз результатів, написання 1,2,3,8 та 9 глав монографії*).

3. **Л.И. Карбовская**, Е.Я. Кузнецова, В.Л. Карбовский, С.С. Смоляк, В.А. Артемюк. Квантовая природа механизмов образования монослойных структур Ag на монокристаллических полупроводниковых поверхностях // Успехи физики металлов. – 2019. – Т. 20, № 1. – сс. 52–74. DOI 10.15407/ufm.20.01.001. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз отриманих результатів та написання статті*).
4. **Л.И. Карбовская**, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, З.Д. Ковалюк, Е.Я. Кузнецова, С.С. Смоляк, А.И. Соболев, В.В. Стонис. Нанорельеф слоёв Cu и Au после их термического нанесения на поверхности монокристаллов InSe и GaSe // Металлофизика и новейшие технологии. – 2019. – Т. 41, N 3. – сс. 297–311. DOI 10.15407/mfint.41.03.1001. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз отриманих результатів та написання статті*).
5. Н. А. Курган, **Л. И. Карбовская**, В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк. Закономерности формирования электронной структуры нанодисперсных апатитов кальция различной генеалогии // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2018. – Т. 16, № 4. – сс. 681–692. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті*).
6. **L. I. Karbovska**, V. L. Karbivskyi, N. A. Kurgan, A. A. Romansky, E. Ya. Kuznetcova, A. P. Soroka. Quantum nature of stability mechanisms of calcium apatite structure // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2019. – Vol. 17, Iss. 2. – pp. 321–341. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, постановка задач, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті*).
7. **L. I. Karbivska**, V. L. Karbivskii, A. A. Romansky. Determinism of the Symmetry of a Single-Crystalline Surface of Interface at Obtaining 0D- and 2D- Structures of Noble Metals and Indium on Silicon // Progress in Physics of Metals. – 2019. – Vol. 20, Iss. 3. – pp. 508–538. DOI 10.15407/ufm.20.03.508. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті*).
8. **L. I. Karbivska**, S. S. Smolyak, V. L. Karbivskyi, D. A. Savchenko, A. O. Romansky, E. A. Pashchenko, and P. O. Teselko. Nanocomposite Based on Calcium Hydroxyapatite and Ultrafine Graphite // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2019. – Vol. 17, Iss. 3. – pp. 453–464. (*Особистий внесок здобувача: постановка задач, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті*).
9. А.О. Романський, **Л.І. Карбівська**, В.Л. Карбівський, О.Я. Кузнецова, В.В. Стоніс, А.П. Сорока. Квантовомеханічні розрахунки атомної структури та електронної будови карбонатвмісних апатитів кальцію // Наукові вісті КПП. – 2019. – №1. – сс. 35–43. DOI 10.20535/kpi-sn.2019.1.158692. (*Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз результатів досліджень та участь у написанні статті*).
10. **Л.И. Карбовская**, В.А. Артемюк, В.Л. Карбовский, А.П. Сорока. EXAFS-исследования аморфного металлического сплава на основе железа //

- Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – Т. 39, № 4. – сс. 553–566. (*Особистий внесок здобувача*: обробка і аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті).
11. В.Х. Касіяненко, **Л.І. Карбівська**, Н.А. Курган, О.Я. Кузнецова, В.Л. Карбівський. Фізичні властивості гібридних-вірус неорганічних комплексів ВТМ-Au // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2017. – Т. 15, № 3. – сс. 447–476. (*Особистий внесок здобувача*: ідея дослідження та постановка задач, аналіз отриманих результатів, участь у написанні статті).
 12. В. А. Артемюк, **Л. И. Карбовская**, Е. Я. Кузнецова, В. Л. Карбовский. Туннельная спектроскопия и морфологические особенности поверхности аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2017. – Т. 15, № 2. – сс. 251–260. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
 13. Н.А. Курган, **Л.И. Карбовская**, В.Л. Карбовский. Замещение ионов кальция ионами 3d-металлов и Mg в структуре апатита // Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – Т. 39, № 12. – сс. 1693–1706. (*Особистий внесок здобувача*: ідея та постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
 14. В.А. Артемюк, **Л.І. Карбівська**, О.Я. Кузнецова, В.Л. Карбівський, Л.П. Ключенко, С.С. Смоляк. Одержання та фізичні властивості моно- та багаточарових металевих наноструктур // Успіхи фізики металів. – 2017. – Т. 18, № 3. – сс. 235–263. (*Особистий внесок здобувача*: ідея дослідження, постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
 15. А.Д. Рудь, **Л.И. Иващук**, Н.И. Кускова, Г.М. Зелинская, Э.В. Польшин, Н.М. Белый. Исследование графитизации аморфного углерода, полученного методом электроразрядной обработки органических жидкостей // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – Т. 32, № 10. – сс. 1401–1417. (*Особистий внесок здобувача*: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті).
 16. V. Karbivskii, **L. Karbivska**, V. Artemyuk. Silver- and Gold-Ordered Structures on Single-Crystal Silicon Surface After Thermal Deposition // Nanoscale Research Letters. – 2016. – Vol. 11, Iss. 69. – pp. 11671–1291. DOI 10.1186/s 11671-016-1291-2. (*Особистий внесок здобувача*: ідея дослідження, постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
 17. В.А. Артемюк, **Л.І. Карбівська**, Л.П. Ключенко, В.Л. Карбівський. Синтез та властивості моно- та багаточарових плівок Ni при їх термічному одержанні // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2016. – Т. 14, № 3. – сс. 375–385. (*Особистий внесок здобувача*: ідея дослідження, постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
 18. A.D. Rud, N.I. Kuskova, V. Yu. Baklar, **L.I. Ivaschuk**, L.Z. Boguslavskii, I.M. Kiryan. Electric discharge techniques for synthesizing carbon nanomaterials and

features of their structural state // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, Allerton Press, Inc. – 2011. – Т. 75, № 11. – сс. 1435–1441. (*Особистий внесок здобувача*: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті).

19. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, **Л.И. Карбовская**, С.С. Смоляк, Л.П. Ключенко, А.И. Соболев, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, В.К. Носенко. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2015. – Т. 13, № 2. – сс. 337–347. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задач, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті).
20. В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский, Н.А. Курган, **Л.И. Карбовская**, Е.И. Гетьман. Электронная структура ванадийсодержащих апатитоподобных соединений кальция, изоморфно модифицированных щелочными и редкоземельными металлами // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 8. – сс. 1077–1087. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задач, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті).
21. В.Х. Касияненко, С.С. Смоляк, О.И. Слуховский, **Л.И. Карбовская**, В.К. Носенко, В.Л. Карбовский. Рентгеноспектральные исследования аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т. 37, № 1. – сс. 37–47. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задач, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті).
22. В.Х. Касияненко, В.А. Артемюк, М.Т. Когут, **Л.І. Карбівська**, Є.А. Бородянський, В.Л. Карбовский. Одержання та фізичні властивості моно- та багатошарових наноструктур срібла // Металофізика та новітні технології. – 2015. – Т. 37, № 6. – сс. 763–773. (*Особистий внесок здобувача*: ідея дослідження, постановка задач, участь в експериментальних дослідженнях, аналізі отриманих результатів, участь у написанні статті).
23. Д. Л. Булатов, **Л. И. Иващук**, Г. М. Михеев, Г. М. Зелинская, Н. Д. Рудь, А. В. Окотруб. Структурные особенности углеродного наноматериала, полученного лазерным пиролизом трансформаторного масла // Химическая физика и мезоскопия – 2011. – Т. 13, № 2. – сс. 220–225. (*Особистий внесок здобувача*: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті).
24. В.Л. Карбовский, А.Г. Ильинский, В.Х. Касияненко, О.И. Слуховский, Ю.В. Лепеева, **Л.И. Карбовская**, А.И. Соболев. Электронное строение аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 7. – сс. 977–986. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задач, аналіз і обговорення результатів, участь у написанні статті).
25. Н.И. Кускова, А.Д. Рудь, В.Ю. Бакларь, **Л.И. Иващук**. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80, № 9. – сс. 57–62. (*Особистий внесок здобувача*: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті).
26. A.D. Rud, N.I. Kuskova, **L.I. Ivaschuk**, G.M. Zelinskaya, N.M. Biliy. Structure state of carbon nanomaterials produced by high-energy electric discharge techniques //

- Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2010. – Vol. 19, Iss. 1–2. – pp. 120–126. (*Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті*).
27. **L.I. Karbivska**, V.L. Karbivskii, A.A. Romansky, O.Y. Kuznetsova, P.O. Teselko, V.A. Artemyuk. Nanostructures of Cu, Au and In on the Silicon Single Crystal Surfaces at their Thermal Deposition // 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 16-18 April, 2019: – Kyiv, Ukraine, 2019. – PP. 214-219. DOI 10.1109/ELNANO.2019.8783939. (*Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті*).
 28. А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский, **Л.И. Иващук**, С.В. Зимина. Применение методов комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, № 3. – сс. 126–139. (*Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментальних результатів та участь у написанні статті*).
 29. V. Karbivskii, **L. Karbovska**, V. Vishnyak. Scanning Tunneling Microscopy of Cu, Ag and Au Nanoformations on the Monocrystalline Surfaces // Microscopy Conference -MC 2013, 25-30 August, 2013: abstract. – Regensburg, Germany, 2013. – P. 1.
 30. **Л.И. Карбовская**, В.В. Вишняк, В.Л. Карбовский. Монослойные образования благородных металлов на поверхностях полупроводниковых монокристаллов // Международная конференция “НАНСИС-2013”, 19-22 ноября, 2013: тезисы. – Киев, Украина, 2013. – С. 481.
 31. V.L. Karbovsky, V.A. Artemyuk, **L.I. Karbivska**. Tunneling spectroscopy and morphological surface features of amorphous alloy $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ // Int. Conf. Nanotechnology and nanomaterials, 23-26 August, 2017: abstract. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 18.
 32. I.V. Kovalchuk, V.L. Karbivsky, **L.I. Karbivska**. Nanowires based on plant viruses and metal nanoparticles // Int. Conf. Nanotechnology and nanomaterials, 23-26 August, 2017: abstract. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 98.
 33. A. A. Romansky, **L. I. Karbivska**, V. L. Karbivskii. DFT-Study of the Carbonate-Containing Calcium Apatites Structure // Functional materials for innovative energetics - FMIE-2019, 13-15 May, 2019: abstract. – Kyiv, Ukraine, 2019. – С. 33.
 34. A. A. Romansky, **L. I. Karbivska**, V. L. Karbivskii. Theoretical study of the structural changes in hydroxyapatite with the carbonate ions inclusions of A and B types // Int. Conf. Nanotechnology and nanomaterials, 27-30 August, 2019: abstract. – Lviv Ukraine, 2019. – P. 563.
 35. **L.I. Karbivska**, V.L. Karbivsky, S.S. Smolyak. Pecularity of the Electronic Structure of Calcium Apatite // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar, 25-30 August, 2019: abstract. – Odessa, Ukraine, 2019. – P. 149.
 36. **L.I. Karbivska**, S.S. Smolyak, V.L. Karbivsky, D.A. Savchenko. Synthesis, Morphological Features and Electronic Structure of Composites Based on Hydroxyapatite and Ultradispersed Graphite // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar, 25-30 August, 2019: abstract. – Odessa, Ukraine, 2019. – P. 164.
 37. **L. I. Karbivska**, V. L. Karbivskii, A. A. Romansky. Nanostructures of Cu, Ag, Au and

In on the surfaces of Si single crystal at their thermal deposition // E-MRS 2019 Fall Meeting, 16-19 September, 2019: abstract. – Warsaw, Poland, 2019. – P. 282.

38. **L. I. Karbivska**, V. L. Karbivskyi, V. A. Dubok, S. S. Smolyak, D. A. Savchenko. Conducting samples of composites based on calcium apatites // E-MRS 2019 Fall Meeting, 16-19 September, 2019: abstract. – Warsaw, Poland, 2019. – P. 356.
39. A. A. Romansky, **L. I. Karbivska**, V. L. Karbivskii. Theoretical study of the effect of carbonate ions inclusions on the structure and properties of hydroxyapatite // E-MRS 2019 Fall Meeting, 16-19 September, 2019: abstract. – Warsaw, Poland, 2019. – P. 368.

АНОТАЦІЯ

Карбівська Л.І. Електронні властивості та механізми впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Робота на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України, Київ, 2019.

Робота присвячена дослідженню електронної, атомної будови, властивостей та механізмів впорядкування 0D-, 2D- та 3D – наноструктур на основі металів та металооксидів.

У роботі наведені результати експериментальних та теоретичних досліджень електронної, атомної будови та морфологічних особливостей моно- і багаточасткових наноструктур благородних металів, нікелю та індію на монокристалічних поверхнях Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) та GaSe (0001) при їх термічному нанесенні в умовах високого вакууму. Досліджено механізми формування наноструктур благородних металів, нікелю та індію на монокристалічних поверхнях Si (111)7x7, Si(110), InSe (0001) та GaSe(0001) при багатостадійному термічному нанесенні.

Розроблена технологія отримання самовпорядкованих гексагонально-пірамідальних наноструктур міді та золота на монокристалічній поверхні Si (111) 7x7. Механізми формування гексагонально-пірамідальних структур золота та міді визначаються особливостями поведінки електронної густини на краях моноатомної щаблини росту. Самовпорядковані гексагонально-пірамідальні наноструктури золота та міді при вакуумному термічному нанесенні формуються лише на Si (111) 7x7 площині, тоді як для площини Si (110) спостерігаються лише моношарові гексагональні утворення. Симетрія поверхні монокристалічної площини Si (111) 7x7 є детермінуючою в механізмі росту гексагонально-пірамідальних структур міді та золота. Механізм електронного вирощування задовільно описує формування гексагонально-пірамідальних наноструктур міді та золота.

Вперше отримані лусочкові моношарові структури золота. Наявність точкових дефектів в ламелях золота визначається необхідністю мінімізації енергії лусочки. Атомне впорядкування, що спостерігається в лусочках близьке до кристалографічної площини Au (111).

Атомарно пласка плівка Ag не може бути отримана на напівпровідниковій поверхні монокристалу Si (111) 7x7 за допомогою термічного нанесення в умовах надвисокого вакууму при кімнатній температурі. Відбувається утворення

декількашарових 2D кластерних утворень, прогрів яких при кількох сотнях градусів Цельсія призводить до їх розтягування в атомно рівне покриття поверхні. Утворення ефекту "ковдри" описується механізмом електронного вирощування.

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. Запропонований метод довгострокового збереження реконструйованої поверхні Si (111) 7x7 може бути використаним для захисту таких монокристалічних поверхонь від руйнування.

Встановлено механізм впорядкування 0D-наноструктур нікелю на монокристалічних поверхнях кремнію при вакуумному термічному нанесенні. Симетрія розташування кластерних утворень 3d-металів на поверхні Si (111) 7x7 повторює симетрію підкладки. Встановлені нанотрибологічні параметри субшорсткості R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для поверхнево нанесених наноструктур металів.

Встановлено малий вплив поверхні інтерфейсу InSe (0001) та GaSe (0001) на геометрію наноструктур металів при їх термічному нанесенні у високому вакуумі без охолодження зразка. Механізми утворення наноструктур міді і золота на вандер-ваальсових поверхнях монокристалів не можуть бути однозначно описані відомими механізмами росту. Вакуумне термічне нанесення Cu і Au на поверхню монокристала InSe (0001) при однакових умовах нанесення демонструє різні механізми осадження з атомарної металевої газової фази. Для міді характерний мономодальний розкид розмірів кластерів, в той час як для золота формуються моношари ламелевої структури.

Методами високовакуумної зондової мікроскопії та тунельної спектроскопії досліджена динаміка трансформації морфології поверхні та густини електронних станів АМС в умовах структурної релаксації. Спостерігаються істотні неоднорідності густин електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. В процесі термічної обробки аморфного сплаву, що супроводжується структурною релаксацією, відбувається більший перерозподіл атомів бору у порівнянні з атомами заліза та кремнію, що призводить до росту стабільності аморфної структури. Рівень Фермі досліджуваних сплавів знаходиться в локальному мінімумі густини електронних станів, що відповідає критерію Нагеля-Таука про утворення аморфного стану. При переході від кімнатної температури до температури 500 °C густина зайнятих електронних станів характеризується зміщенням основного піку *d*-зони заліза у бік рівня Фермі.

Для вихідних поверхонь АМС на основі заліза характерна присутність оксиду та карбіду кремнію, бор на поверхні знаходиться у сполуці BN. Концентрація кремнію мало змінюється при переході від поверхні до об'єму зразка. В об'ємі зразка встановлена наявність незначної кількості вуглецю та кисню, що з огляду на все, визначається технологічними умовами отримання сплавів.

Вперше отримано гібридні наноструктури на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і нанодисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, графіту та целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс

властивостей отриманого матеріалу, зокрема, призводить до виникнення електропровідності зразка.

Ключові слова: квантові ями, моношарові структури металів, електронна будова, морфологічні особливості, 0D- та 2D-кластери, механізми впорядкування, аморфні металеві сплави, вуглецеві наноструктури, нанодисперсний апатит, 3D-нанокомпозити, теорія функціоналу густини.

АННОТАЦИЯ

Карбовская Л. И. Электронные свойства и механизмы упорядочения 0D-, 2D- и 3D - наноструктур на основе металлов и металлооксидов - Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Работа на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, Киев, 2019.

Работа посвящена исследованию электронного, атомного строения, свойств и механизмов упорядочения 0D-, 2D- и 3D - наноструктур на основе металлов и металлооксидов.

В работе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований электронного, атомного строения и морфологических особенностей моно- и многослойных наноструктур благородных металлов, никеля и индия на монокристаллических поверхностях Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) и GaSe (0001) при их термическом нанесении в высоком вакууме. Исследованы механизмы формирования наноструктур благородных металлов, никеля и индия на монокристаллических поверхностях Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) и GaSe (0001) при многостадийном термическом нанесении.

Атомарно плоская пленка Ag не может быть получена на полупроводниковой поверхности монокристалла Si (111) 7x7 с помощью термического нанесения в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре. Установлено слабое взаимодействие монослойных покрытий Ag с подложкой, что при незначительном прогреве позволяет очищать монокристаллическую поверхность от металла с восстановлением реконструированной поверхности Si (111) 7x7.

Установлен механизм упорядочения 0D-наноструктур никеля на монокристаллических поверхностях кремния при вакуумном термическом нанесении. Симметрия расположения кластерных образований 3d-металлов на поверхности Si (111) 7x7 повторяет симметрию подложки. Установлены нанотрибологические параметры субшероховатости R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} для поверхностно нанесенных наноструктур металлов.

Установлено малое влияние поверхности интерфейса InSe (0001) и GaSe (0001) на геометрию наноструктур металлов при их термическом нанесении в высоком вакууме без охлаждения образца. Механизмы образования наноструктур меди и золота на ван-дер-ваальсовых поверхностях монокристаллов не могут быть однозначно описаны известными механизмами роста.

Методами високовауумной зондовой микроскопии и туннельной спектроскопии исследована динамика трансформации морфологии поверхности и плотности электронных состояний АМС на основе железа в условиях структурной релаксации. В процессе термической обработки аморфного сплава происходит большее перераспределение атомов бора по сравнению с атомами железа и кремния, что приводит к росту стабильности аморфной структуры. Для исходных поверхностей АМС на основе железа характерно присутствие оксида и карбида кремния, бор на поверхности находится в соединении BN. Концентрация кремния мало меняется при переходе от поверхности к объему образца. В объеме образца установлено наличие незначительного количества углерода и кислорода, судя по всему, этот факт определяется технологическими условиями получения сплавов.

Впервые получены гибридные наноструктуры на основе нанодисперсного гидроксоапатита кальция и нанодисперсного графита. Исследованы морфологические особенности и электронное строение комплексов. Установлено, что модификация композита на основе нанодисперсного апатита, графита, целлюлозных волокон эпоксидным олигомером с затвердителем оказывает существенное влияние на комплекс свойств полученного материала, в частности, приводит к возникновению электропроводности образца.

Ключевые слова: квантовые ямы, монослойные структуры металлов, электронное строение, морфологические особенности, 0D- и 2D-кластеры, механизмы упорядочения, аморфные металлические сплавы, углеродные наноструктуры, нанодисперсный апатит, 3D-наноккомпозиты, теория функционала плотности.

SUMMARY

Karbivska L.I. Electronic properties and ordering mechanisms of 0D-, 2D- and 3D - nanostructures based on metals and metal oxides. – Qualified scientific work as a manuscript.

Work for a Doctor of Sciences degree in speciality – 01.04.07 - Solid-state physics. G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The work is devoted to the study of the electronic, atomic structure, properties and mechanisms of ordering of 0D-, 2D- and 3D - nanostructures based on metals and metal oxides.

The work represents the results of experimental and theoretical studies of the electronic, atomic structure and morphological features of mono- and multilayer nanostructures of noble metals, nickel and indium on the Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) and GaSe (0001) single-crystal surfaces under their thermal deposition in high vacuum. The mechanisms of the formation of nanostructures of noble metals, nickel, and indium on the Si (111) 7x7, Si (110), InSe (0001) and GaSe (0001) single-crystal surfaces under multistage thermal deposition are studied.

Technology for the production of self-ordered hexagonal-pyramidal nanostructures of copper and gold on the Si (111) 7x7 single-crystal surface has been developed. The formation mechanisms of the hexagonal-pyramidal structures of gold and copper are determined by the behavior of the electron density at the edges of the

monoatomic growth steps. Self-ordered hexagonal-pyramidal gold and copper nanostructures under vacuum thermal deposition are formed only on the Si (111) 7x7 plane, while for the Si (110) plane only monolayer hexagonal formations are observed. The surface symmetry of the single-crystal Si (111) 7x7 plane is determining in the growth mechanism of the hexagonal-pyramidal structures of copper and gold. The electronic growth mechanism satisfactorily describes the formation of hexagonal-pyramidal nanostructures of copper and gold.

An atomically flat Ag film cannot be obtained on the semiconductor surface of Si (111) 7x7 single crystal by thermal deposition under ultrahigh vacuum at the room temperature. The formation of several-layer 2D cluster formations occurs, the heating of which at several Celsius degrees leads to their stretching into an atomically even surface coating. The formation of the “carpet” effect is described by the electronic growth mechanism.

A weak interaction of monolayer coatings of Ag with a substrate is established, which, with slight heating, allows the single-crystal surface to be cleaned of metal with restoration of the Si (111) 7x7 surface. The proposed method for the long-term storage of the reconstructed Si (111) 7x7 surface can be used to protect such single-crystal surfaces from destruction.

The mechanism for ordering 0D nickel nanostructures on single-crystal silicon surfaces during vacuum thermal deposition has been established. The symmetry of the arrangement of cluster formations of 3d metals on the Si (111) 7x7 surface repeats the symmetry of the substrate. The nanotribological parameters of subsurface roughness R_a , R_q , R_{zjis} , R_z , S_{ratio} for surface deposited metal nanostructures are established.

The dynamics of the transformation of the surface morphology and density of electronic states of iron-based AMA under structural relaxation conditions are studied using highvacuum probe microscopy and tunnel spectroscopy. Substantial inhomogeneities of the densities of electronic states are observed at the intercluster limits, which indicates their complex organization. In the process of heat treatment of an amorphous alloy, a greater redistribution of boron atoms occurs compared with iron and silicon atoms, which leads to an increase in the stability of the amorphous structure. The Fermi level of the studied alloys is at the local minimum of the density of electronic states, which corresponds to the Nagel-Tauke criterion on the formation of an amorphous state.

Upon transition from the room temperature to 500 °C, the density of occupied electronic states is characterized by a shift of the main peak of the iron d-band toward the Fermi level. The initial surfaces of iron-based AMAs are characterized by the presence of silicon oxide and silicon carbide; boron on the surface is in the BN compound. The concentration of silicon changes little when moving from the surface to the volume of the sample. The presence of an insignificant amount of carbon and oxygen was established in the sample volume; apparently, this fact is determined by the technological conditions for the production of alloys.

For the first time, hybrid nanostructures based on nanodispersed calcium hydroxoapatite and nanodispersed graphite were obtained. The morphological features and electronic structure of the complexes are investigated. It has been established that the modification of a composite based on nanodispersed apatite, graphite and cellulose fibers

with an epoxy oligomer with a hardener has a significant effect on the set of properties of the obtained material, in particular, the conductivity of the sample appears.

Key words: quantum wells, monolayer metal structures, electronic structure, morphological features, 0D- and 2D-clusters, ordering mechanisms, amorphous metal alloys, carbon nanostructures, nanodispersed apatite, 3D-nanocomposites, density functional theory.