

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Горячка Андрія Миколайовича

### **«Сканувальна тунельна мікроскопія спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь»**,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка

Наноструктуровані поверхні являють собою важливу стадію наноструктуризації речовини на шляху від атомарно гладких поверхонь до сукупностей наночастинок, володіючи рядом унікальних фізичних властивостей та вимагаючи спеціалізованих методик їхнього дослідження. Вони становлять значний інтерес з точки зору галузей фундаментальної науки та величезної кількості сучасних та перспективних технологій. Дослідження процесу спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь є важливим підрозділом фізики та хімії поверхні. На даний час в ньому залишається велика кількість нерозв'язаних теоретичних та експериментальних проблем. З них, одна з найважливіших це пошук умов спонтанної наноструктуризації (на противагу літографії) довільно заданої поверхні, оскільки на практиці це веде до появи унікальних фізико-хімічних властивостей у поєднанні із низькою собівартістю виробництва. Це є метою роботи та свідчить про її актуальність.

Загальновизнано, що найінформативнішим методом дослідження наноструктурованих поверхонь напівпровідників та металів є сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ), тому саме її було прогнозовано обрано автором як основну методику для розв'язання поставлених в роботі дослідницьких завдань. Особливо слід відзначити те, що всі вимірювання за допомогою СТМ здійснювались автором у надвисокому вакуумі. Ця обставина значно ускладнює постановку та проведення експериментів, проте водночас так само збільшує цінність одержаних результатів, оскільки дозволяє досягти чистоти поверхні на атомному рівні та виключити забруднення або домішкові ефекти. Окрім СТМ, в якості доповнюючих було використано методики електронної Оже спектроскопії, X-променевої фотоелектронної спектроскопії, мікроскопії електронів низьких енергій, дифракції повільних електронів. Всі вищеперераховані методи експериментального дослідження поверхні твердого тіла відносяться до галузі фізичної електроніки, що доводить відповідність роботи паспорту спеціальності 01.04.04.

Дисертація складається з анотації, вступу, семи розділів, завершального обговорення та висновків, списку літератури, що складається з 316 найменувань, та додатку, що містить

перерахування усіх наукових праць автора за темою роботи. В огляді літератури (розділ I) автор ідентифікував найбільш цікаві поверхневі системи з точки зору перспектив досягнення спонтанно наноструктурованого стану, розкриття механізмів та рушійних сил спонтанної наноструктуризації і не в останню чергу можливих практичних застосувань. У висновках до цього розділу сформульовано завдання роботи, які вирішувались в наступних розділах.

Основний елемент новизни в другому розділі це оригінальна розробка автора — хрестовиноподібна система нанопозиціонування зонду СТМ. Цінність цього результату полягає в здешевленні на два порядки собівартості такої системи у порівнянні із раніше відомими, що значно полегшує впровадження СТМ методики в науково-дослідних установах України. Також в цьому розділі наведено опис досить вдалої методичної розробки автора, яку впроваджено в навчальний процес на фізичних спеціальностях в КНУ імені Тараса Шевченка — виведення універсальної формули ВАХ тунельного переходу, що включає пружні та непружні процеси.

Третій розділ присвячено нанорозмірним реконструкціям поверхонь напівпровідників: Si(001) та Ge(111) в реконструйованому стані. Не дивлячись на те, що ці поверхні інтенсивно досліджувались вже не одне десятиліття, виявилось, що деякі елементи реконструкції цих поверхонь залишались нерозкритими. Тут новизна полягає в одержанні реконструкції Si(001)-c(8×8) в якій суперкомірка складається лише з атомів Si. Це свідчить про те, що окрім загальновідомої Si(111)-(7×7), існує ще одна реконструкція поверхні кремнію, яка є одночасно і поверхневою наноструктурою і гетерогенною поверхнею (внаслідок контакту з вакуумом атомів третього та четвертого атомного шарів). В цьому ж розділі, новим результатом є те, що на реконструйованій поверхні Ge(111)-(2×2) за відсутності дальнього порядку існують т. зв. вакансії узагальненого типу ад-атомів та рест-атомів, які по суті є місцями контакту з вакуумом атомів третього та четвертого шару на кшталт кутових ям в структурі Si(111)-(7×7). Це дає поверхневу наноструктуру, яка не є строго періодичною але в той же час гетерогенною в наномасштабі, як і Si(111)-(7×7) та Si(001)-c(8×8).

Четвертий розділ дисертації присвячено раніше лише фрагментарно дослідженій системі Bi/Ge(111). Натомість, систематичне дослідження цього інтерфесу методом вольтзалежної СТМ проведене А. М. Горячком виявило дво- та тривимірні спонтанно наноструктуровані стани вісмутової плівки а також квантовий розмірний ефект при кімнатній температурі у вигляді напівпровідникового характеру ізольованих двовимірних острівців вісмуту та металічного характеру суцільної моношарової вісмутової плівки на германієвій підкладинці. Всі ці результати є новими для системи Bi/Ge(111).

В п'ятому розділі дисертації автор переходить від традиційних систем типу адсорбат-підкладинка до нових систем, в яких роль адсорбату відіграє двовимірний матеріал графен.

Зокрема досліджено систему графен/Ge(111), знайдено нову поверхневу наноструктуру у вигляді надгратки  $5,5\sqrt{3}\times 5,5\sqrt{3}$ -R30. Остання є цікавою тим, що германієва підкладка існує під шаром графену у реконструйованому стані, а також демонструє динамічні зміни кристалічної ґратки в реальному часі при кімнатній температурі. Іншою системою дослідженою в цьому розділі є система графен/SiC(0001), а елементом новизни є несучільний графеновий шар у вигляді високорегулярної наносітки із діаметром отворів лише 1 нм та просторовою періодичністю 2 нм. Такі поверхні можуть знайти практичні застосування в якості високоселективних молекулярних нанотемплат в перспективних нанотехнологіях.

В шостому розділі продовжується лінія досліджень систем типу двовимірний матеріал/підкладка, але вже з металічною підкладкою Ru(0001). Новизна полягає в одержанні двовимірного моношару BN та його довільних сумішей з графеном. Одержано СТМ зображення відповідних нових спонтанно утворених поверхневих наноструктур, відслідковано залежність їхньої морфології від хімічного складу суміші, знайдено цікавий ефект зняття спонтанної наноструктуризації при повному атомному перемішуванні стехіометричної суміші BNCC. Важливою позитивною рисою цього підрозділу є те, що отримані результати одержали не тільки якісну інтерпретацію, але також були підтверджені кількісними розрахунками з перших принципів — іншими словами одержано повну конвергенцію теорії з експериментом.

В сьомому розділі, автор продовжує дослідження спонтанно наноструктурованого двовимірного моношару BN на Ru(0001), але вже в більш складних системах. Новизна полягає в тому, що первинна наноструктура BN/Ru(0001) відіграє роль нанотемплати, в комірках якої можуть конденсуватися атоми металів (зокрема Au та Pd), формуючи вторинну наноструктуру у вигляді масиву металевих нанокластерів. Ці результати також можуть знайти численні практичні застосування в галузі нанокаталізу. З метою якнайкраще охарактеризувати діапазон допустимих експлуатаційних параметрів цих перспективних нанокаталітичних систем, в сьомому розділі проводиться багато додаткових та порівняльних досліджень, зокрема таких систем як O/Ru(0001), Au/Ru(0001), O/BN/Ru(0001), O/Au/Ru(0001), O/Pd/Ru(0001). Як наслідок, отримано багато нових результатів, зокрема: захисний ефекту адсорбованого золота щодо окиснення двовимірного шару, нова нанорозмірна реконструкція атомарно гладенької поверхні плівки золота на Ru(0001), наноперфорована плівка двоокису рутенія на Ru(0001). Особливе захоплення викликають експерименти з візуалізації в реальному часі окиснення двовимірного шару виконані за допомогою надсучасної методики мікроскопії електронів низьких енергій, а також пряме спостереження залежності стану окиснення рутенієвої поверхні від типу її локальної

морфології (згустки сходинки або атомно гладенькі ділянки) за допомогою просторово роздільної X-променевої електронної спектроскопії із синхротронним джерелом.

Отже, за сукупністю результатів дисертація Горячка А. М. є завершеною науковою роботою, що відзначається новизною та практичною цінністю. Вона розв'язує важливу наукову проблему — пошук оптимальних умов спонтанної наноструктуризації ряду актуальних поверхонь металів та напівпровідників в атомарно чистому стані та внаслідок взаємодії із адсорбатами. Науковий рівень роботи та методологічний рівень проведених експериментів відповідають найвищим стандартам сучасності. Вірогідність отриманих результатів не викликає сумнівів внаслідок систематичного підходу до постановки експериментів та залученню цілого ряду взаємодоповнюючих методик вимірювання різноманітних властивостей поверхні. Також, цілком достатнім виглядає оприлюднення результатів дисертаційної роботи у доповідях на численних міжнародних конференціях та шляхом публікації у періодичних фахових виданнях, серед яких майже півтора десятка статей у високреїтингових зарубіжних виданнях в галузі фізики поверхні.

Необхідно також зазначити, що в роботі присутні й певні недоліки:

1. В другому розділі автор приділяє значну увагу виведенню формули вольтамперної характеристики тунельного переходу, вимірювання якої є основою методу сканувальної тунельної спектроскопії. Ця методика дає можливість одержувати функцію розподілу за енергією локальної (з атомною роздільною здатністю) густини електронних станів досліджуваного зразка. Її застосування дозволило б одержати додаткові докази на користь багатьох результатів описаних в дисертаційній роботі. Це включає, зокрема, квантовий розмірний ефект на двовимірних острівцях вісмута, дельта-легуючі вісмутіві домішки у верхньому атомному шарі германієвої поверхні, лінійні ланцюжки комірок (2×2) на поверхні Ge(111)-c(2×8) в якості “квантових антидротів”, динамічні зміни локальної густини електронних станів та “прозорість” графену для тунелюючих електронів на поверхні графен/Ge(111), спектр електронних станів нанокластерів Au та Pd та ін. На жаль, ця методика автором зовсім не застосовувалась. Це також залишає враження певної відокремленості принаймні частини другого розділу від решти дисертаційної роботи.

2. В третьому розділі побудовано атомну модель реконструкції Si(001)-c(8×8), яка дійсно виглядає вельми вірогідною виходячи з отриманих СТМ зображень. Стверджується, що в елементарній комірці цієї поверхневої структури не присутні ніякі домішки. З іншого боку, цю реконструкцію було одержано внаслідок внесення слідових кількостей міді на зразок. В цьому є певне протиріччя, адже залишається незрозумілим де саме знаходяться атоми міді в структурі поверхні Si(001)-c(8×8) і яку конкретну роль вони відіграють в стабілізації цієї надструктури.

3. В цьому розділі піднято проблему стабільності нанокаталітичної системи Au/BN/Ru(0001) в специфічних умовах, що існують під час протікання можливої каталізованої хімічної реакції. Цю проблему досліджено шляхом дії на зразок певного агресивного середовища, причому суттєво не надвисоковакуумного, наприклад кисню при підвищених температурах, а вже потім вимірювання складу та структури поверхні зразка методами СТМ та електронної (спектро)мікроскопії в надвисоковакуумних умовах. Як вже було зазначено вище, надвисоковакуумні умови експерименту є беззаперечною перевагою, проте в контексті досліджень стійкості нанокаталітичної системи в умовах максимально наближених до реального каталізу, варто було б здійснити спроби одержати СТМ зображення BN/Ru(0001), Au/BN/Ru(0001) в повітряному середовищі, а можливо також і в певній рідині. Нажаль цього в роботі зроблено не було, таким чином, поки що не можна гарантувати реальну практичну цінність системи Au/BN/Ru(0001) як нанокаталізатора.

Незважаючи на вказані недоліки, вважаю, що дисертація **“Сканувальна тунельна мікроскопія спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь”** відповідає усім вимогам до докторських дисертацій, а її автор Горячко Андрій Миколайович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка.

Офіційний опонент:

доктор фіз.-мат. наук, професор  
Карбівський Володимир Леонідович,  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
завідувач відділу фізики наноструктур.