

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

Напівпровідникові та металічні поверхні, а також інтерфейси між ними, є основними структурними елементами сучасних інтегральних електронних приладів та сенсорних елементів. Наноструктурований стан цих поверхонь має суттєвий вплив на електричні властивості активних електронних компонентів – транзисторів, діодів, сенсорів полів та різноманітних факторів середовища, тощо. Цей вплив стає вирішальним при переході від мікроелектронних до наноелектронних технологій, тобто коли характерні розміри базових елементів потрапляють в нанометровий діапазон. Наразі, саме така тенденція має місце в галузі напівпровідникової електроніки. Наноструктурований стан поверхні напівпровідника або інтерфейсу метал-напівпровідник може мати як переваги, так і недоліки – у порівнянні із атомарно гладеньким станом. Основний недолік - це посилене розсіювання носіїв заряду, в той час як серед переваг можна назвати можливість модифікації електронної структури напівпровідника, зокрема досягнення дискретного спектру електронних станів. Останнє дозволяє відкривати нові ніші практичних застосувань, серед яких нанофотоніка, одноелектроніка, наноспінтроніка та багато інших. Виходячи з цього, можна стверджувати, що дослідження спонтанної наноструктуризації ряду поверхонь металів та напівпровідників, проведені автором в ході виконання дисертаційної роботи є **актуальними** для багатьох перспективних нанотехнологій.

Основна експериментальна методика досліджень, яку автор застосував в роботі, а саме сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ), якнайкраще підходить для вирішення поставлених завдань. Як відомо, СТМ дозволяє досліджувати структурні та електронні властивості поверхневих наноструктур із просторовою роздільною здатністю на рівні окремих атомів.

Дисертація складається із вступу, огляду літератури та основних розділів, що містять усі результати роботи. Кожен розділ має свої власні висновки. Основний текст завершується узагальнюючим обговоренням та висновками до всієї роботи в цілому. До основного тексту додаються анотація, перелік посилань та список публікацій автора за темою дисертаційної роботи.

В першому розділі представлено огляд наукових публікацій за темою дисертації та суміжним напрямкам, аналіз існуючих проблем та варіантів їх вирішення. На основі проведеного аналізу визначено напрямки досліджень та сформульовано конкретні завдання, що вирішувались автором.

Другий розділ присвячено методологічним аспектам СТМ методики, тут же можна знайти опис завершеної розробки, яку названо хрестовиноподібною системою нанопозиціонування. Вона має конкретну практичну цінність, отже може бути запатентованою та впровадженою у виробництво сканувальних зондових мікроскопів, систем нанолітографії, та знайти інші застосування в нанотехнологічній галузі.

В третьому розділі наведено дуже цікаві результати експериментальних досліджень наноструктурованих станів поверхонь Si(001) та Ge(111). Вони дозволили автору побудувати атомарні моделі нових наноструктурних елементів цих поверхонь. Самі ж наноструктури отримано не за допомогою нанолітографії, а використовуючи процес спонтанної наноструктуризації, що відбувається внаслідок так званої реконструкції поверхні. В результаті утворюються поверхневі кристалічні структури із просторовим періодом, значно більшим, ніж в об'ємі відповідного матеріалу.

В четвертому розділі автор ретельно досліджує систему типу метал-напівпровідник: Bi/Ge(111), а саме такі її аспекти як механізм росту плівки, її електронні та морфологічні властивості. Тут найбільш яскравими результатами є: демонстрація наявності забороненої зони в нанорозмірних острівцях вісмуту одноатомної товщини внаслідок квантового розмірного ефекту, нестандартний режим росту плівки (Вольмера-Вебера з подальшою інверсією), дельта-легування поверхневого атомного шару германієвої підкладки вісмутом.

В п'ятому та шостому розділах автор досліджує двовимірні матеріали в якості адсорбатів на металічній та напівпровідниковій підкладках. Це системи: графен/Ge(111), графен/SiC(0001), BN/Ru(0001), $(\text{BN})_x(\text{CC})_y/\text{Ru}(0001)$. Всі вони виявляють спонтанну поверхневу наноструктуризацію, рушійною силою якої є неспівпадіння кристалічних ґраток двовимірного матеріалу та підкладки. Автором побудовано детальні атомарні моделі відповідних нанорозмірних надструктур $5,5\sqrt{3}\times 5,5\sqrt{3}-\text{R}30-(\text{g}-\text{C})/\text{Ge}(111)$ та $12\times 12-(\text{BN})/\text{Ru}(0001)$, знайдено шляхи керування параметрами наноструктуризації шляхом зміни елементного складу двовимірного матеріалу для $(\text{BN})_x(\text{CC})_y/\text{Ru}(0001)$.

Сьомий розділ присвячено вторинним наноструктурам, що утворюються на первинних наноструктурах, які в цьому випадку відіграють роль так званих нанотемплат. В якості нанотемплати було використано BN/Ru(0001), а в якості матеріалу вторинних наноструктур - золото та паладій. Таким чином одержано масиви нанокластерів цих металів, які можуть знайти практичні застосування в нанокаталітичних системах. Це, в свою чергу,

вимагає комплексного дослідження не тільки цілісних нанокаталітичних систем класу метал/ (двовимірний матеріал)/підкладинка, але й окремо їхніх складових частин з метою з'ясування механізмів наноструктуризації та визначення діапазону можливих експлуатаційних параметрів які гарантують стійкість нанокаталітичної системи. Таке комплексне дослідження як раз і представлено автором щодо ряду систем: кисень-метал-нанотемплата-підкладинка, кисень-метал-підкладинка, метал-підкладинка, кисень-підкладинка.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій. Достовірність та обґрунтованість отриманих автором наукових результатів підтверджуються використанням комплексу експериментальних методик (сканувальна тунельна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, Оже-спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія, дифракція повільних електронів, тощо) та зіставленням отриманих результатів з теоретичними розрахунками та результатами інших авторів.

Наукова новизна одержаних результатів.

- 1). Вперше на атомарному рівні експериментально ідентифіковано режим росту плівки Ві на Ge(111) зі стадіями спонтанної 2D та 3D наноструктуризації, та спонтанного згладжування поверхні плівки а також заміщення атомів Ge одиночними атомами Ві у зовнішньому атомному шарі зразка.
- 2). Вперше спостерігалась спонтанно утворена наноструктура графену на Ge(111), що є поверхневою надграткою типу $5,5\sqrt{3}\times 5,5\sqrt{3}-R30$. На основі отриманих СТМ зображень побудовано її детальну атомарну модель, особливістю якої є динамічні зміни кристалічної та електронної структури при температурі 300 К.
- 3). Вперше на підкладинці Ru(0001) одержано спонтанно наноструктуровані шари двовимірного нітриду бору, методом СТМ візуалізовано їхню морфологію, структуру та дефекти.
- 4). Дуже важливими, як з наукової, так і практичної точки зору є результати по створенню підкладинок з наноострівцями золота та паладія. Досліджено динаміку формування оптимальної структури для адсорбції та каталізу.
- 5). Досліджено динаміку реконструкції поверхні структур «нітрид бору-рутений» при взаємодії з атомами кисню. Показано, що за автокаталітичний процес взаємодії з киснем відповідальними є дефекти структури. Автор запропонував метод підвищення температурної стабільності структур.
- 6). Були проведені розрахунки рівноважної структури для різних границь поділу «2-D плівка-рутений» і отримано узгодження розрахунків з експериментальними результатами.

7). Вперше реалізовано та досліджено систему Au/BN/Ru(0001), а також її взаємодію з молекулами O₂ при підвищеній температурі. Зафіксовано захисний вплив субмоношарових плівок золота щодо нанотемплати BN/Ru(0001). Це може бути корисним для створення практичних нанокаталізаторів окислювальних реакцій.

Практичне значення отриманих результатів.

Практична цінність роботи полягає в наступному:

1. Розроблено оригінальну п'єзоелектричну систему сканування для зондових мікроскопів.
2. Знайдено технологічний режим отримання поверхневих масивів нанокластерів на германієвих підкладках, що може бути використано для створення ефективних емітерів електронів.
3. Розроблено технологічний процес створення контакту Шоткі «графен-напівпровідник».
4. Дослідження двовимірних структур з різною просторовою періодичністю можуть лягти в основу отримання підкладок при вирощуванні гетероструктур з різною постійною ґратки.
5. Розроблено фізичні основи технології створення масивів металічних наночасток, які можуть бути використані в якості нанокаталізаторів та сенсорів біологічних компонент.

Публікації та апробація результатів дисертації і їхня достовірність.

Зміст дисертації опублікований у 45 працях в наукових журналах та тезах міжнародних конференцій. Робота написана професійною науковою мовою та становить інтерес для фахівців в області нанофізики та тунельної мікроскопії. Н-індекс автора складає 11.

Автореферат дисертації відображає основний зміст роботи.

Дисертаційна робота є завершеною та актуальною, представляє низку нових наукових результатів, чимало з яких мають практичне значення. Науковий рівень роботи та відповідних публікацій автора є достатньо високим.

Необхідно вказати й **недоліки**, які все ж мають місце:

- В роботі не проведено порівняльний аналіз запропонованого сканера і сканера серійного виробництва.
- На жаль, робота містить мало результатів по дослідженню електрофізичних характеристик отриманих структур (провідність, вольт-амперні характеристики діодів Шоткі, тощо), оскільки практичне використання цих структур (крім

підкладинок для гетероепітаксії та каталізу) безпосередньо залежить від таких характеристик;

- Автор отримав універсальну формулу для тунельного струму, яка враховує різні канали тунелювання. Разом з тим, для пояснення результатів отриманий вираз не використовується.
- Цікавими є результати розділу, присвяченого дослідженням формування графенових шарів на поверхні монокристалів германію та SiC. Разом з тим, при використанні ацетилену в реакторі є водень, який також може з'єднуватись з обірваними зв'язками і впливати на реконструкцію поверхні. Для повного підтвердження формування графену на монокристалічних підкладках необхідні вимірювання Раманівського розсіювання та використання інших методик.
- Самоорганізація при нанесенні шарів на поверхню є динамічним процесом, особливо враховуючи прискорену дифузію в розупорядкованих шарах. Часові залежності процесів реконструкції не приведено.
- Запропоновану автором модель кутової ями на поверхні Ge(111) слід було б підтвердити теоретичними розрахунками.
- Знайдено нові типи упорядкування поверхні германію, але автор не звертає увагу на роль вбудованих в поверхневий шар атомів аргону (хоча в наступних розділах цей ефект автор відмічає), які використовуються для розпилення (пробіг іонів аргону при енергіях 0,5-1кеВ складає 1,3-1,8нм). В дисертації відсутні залежності процесів упорядкування від температури, механічних напружень, тощо. Автор рекомендує вивчати ці явища комусь іншому у майбутньому.
- Продемонстровано ефект впливу малих концентрацій міді на реконструкцію поверхні кремнію. На яку відстань від індентора розповсюджується вплив атомів міді? Детальних досліджень цього ефекту не приведено, а пояснення автором цього ефекту є неоднозначними.
- В роботі має місце ряд граматичних та стилістичних помилок, зокрема: «нинішня робота», «потребував», «напевно може слугувати», «СТМ є для цього», на рис. 6.4 відсутні позначення. Автор часто використовує вирази «напевно може слугувати ...», «можна очікувати ...», «імовірно».

Зазначені недоліки не знижують загальної наукової цінності і практичної значимості роботи і не стосуються основних положень дисертації. Дисертація Горячко А.М. **“Сканувальна тунельна мікроскопія спонтанної наноструктуризації металічних та напівпровідникових поверхонь”** відповідає всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, зокрема, п.п. 9,10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів»,

затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013р. №567, а її автор заслуговує присудження ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04.

Офіційний опонент:

доктор фіз.-мат.наук, професор

Романюк Борис Миколайович,

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,

завідувач Відділу іонно-променевої інженерії.

_____ Романюк Б.М.

Підпис проф. Романюка Б.М. засвідчую.

Вчений секретар ІФН ім. В.Є. Лашкарьова

НАН України д.хім.н., проф.

_____ Томашик В.М.

М.П.