До разової спеціалізованої
ради ДФ 35.051.261
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу **Макара Тараса Романовича**

“ЕЛЕКТРОННІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХОНЬ КРИСТАЛІЧНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ІНДІЮ”,

яка представлена на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Актуальність теми дисертації.

Один із провідних напрямів сучасного матеріалознавства полягає у вирішенні проблеми отримання наносистем і наноструктур із заданими характеристиками та реалізації на їхній основі широкого спектра функціональних пристроїв, наприклад, одноелектронних транзисторів чи модуляторів оптичного випромінювання. Фундаментальні явища, які мають місце у конденсованих низьковимірних квантових структурах і наносистемах, є підґрунтям для створення нового покоління нано- та оптоелектронних приладів.

Особливу зацікавленість дослідників викликають шаруваті напівпровідники, зокрема індієві халькогеніди In_4Se_3 та InTe. Ці сполуки кристалізуються у шаруваті структури, де окремі шари-пакети володіють високим ступенем індивідуальності. Така будова шаруватих кристалів визначає анізотропію електронних спектрів їхніх поверхонь і формує характерні особливості рельєфу, наприклад борознистість у випадку поверхні (100) In_4Se_3. Перспективність використання борознистих анізотропних сколів як матриць для формування поверхневих 0D та 1D нанооб’єктів обумовлена структурною стабільністю міжшарових поверхонь сколювання та природнім рельєфом у наномасштабі. Однак вирішення цих задач потребує проведення комплексних досліджень структури поверхні шаруватих кристалів, їхніх електронних властивостей, а також контролю міжфазних взаємодій з можливим формуванням інтерфейсів.

У дисертаційному дослідженні поєднано широкий набір сучасних експериментальних і теоретичних методів. Таке поєднання дає змогу дослідити електронні та структурні особливості поверхонь сколювання шаруватих кристалів, зробити висновки про придатність використання їхніх поверхонь для

формування наноструктур і наносистем, а на основі експериментальних і модельних даних сформувати нові підходи до створення поверхневих нанооб'єктів. Тому комплексне дослідження електронних і структурних властивостей поверхні халькогенідів індію *є актуальним* як з фундаментальної, так і практичної точок зору.

Практична цінність роботи

Отримані в роботі наукові результати є важливими для технології формування наноструктурованих матеріалів. Класичні методи передбачають створення наноструктур певних розмірів і конфігурацій шляхом вибіркового видалення матеріалу, заздалегідь нанесеного матеріалу на підкладку (технологія "зверху-вниз"), або використання молекулярно-променевої епітаксії для формування нанооб'єктів на кристалічних підкладках (технологія "знизу-вверх"). Результати проведених у дисертаційній роботі досліджень свідчать про перспективність використання поверхонь сколювання халькогенідів індію як природних шаблонів для формування наноструктур. Зокрема, поверхня (001) InTe придатна для формування металічних 0D наносистем, тоді як поверхня (100) In_4Se_3 для створення 1D наносистем. Причому в обох випадках саме поверхня відіграє значну роль у процесі формування нанооб'єктів.

Загалом, проведені дослідження поглиблюють наукову основу для створення елементної бази наноелектроніки, а новизна запропонованого методу отримання наноструктур захищена патентом України на корисну модель.

Ступінь наукової обґрунтованості результатів, сформульованих в роботі

У дисертаційній роботі Макара Т.Р. проведено комплексне дослідження електронних і структурних властивостей поверхонь сколювання шаруватих кристалів In_4Se_3 та InTe, на основі чого запропоновано використати їх як шаблони для формування впорядкованих масивів 0D та 1D наноструктур.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків базується на комплексному використанні відомих теоретичних підходів і апробованих взаємодоповнюваних методів дослідження та всебічному аналізі результатів. Зокрема, за допомогою дифракції повільних електронів досліджено кристалографію поверхонь, а методами X-променевої фотоелектронної спектроскопії одержано інформацію про їх елементно-фазовий склад. Результати щодо електронної структури поверхонь, отримані методами ультрафіолетової електронної та скануючої тунельної спектроскопій, узгоджуються модельними розрахунками.

Результати дисертаційної роботи достатньою мірою апробовані на наукових конференціях і відображені у провідних фахових виданнях.

Наукова новизна

Серед основних результатів дисертаційної роботи, що характеризуються науковою новизною, слід відзначити такі:

1. Встановлено основні закономірності формування наногеторисистеми In^0/(001) InTe. Зокрема продемонстровано, що форма та просторове розташування утворених 0D наноструктур індію визначаються симетрією та кристалографією поверхні сколювання (001) InTe.
2. На основі дослідження кінетики росту наноструктур індію на поверхні шаблону (001) InTe виявлено швидке збільшення періоду поверхневих наноструктур, зумовлене взаємодією осадженого матеріалу з матрицею-шаблоном, до моменту, коли ступінь покриття індієм наближається до моношару.
3. Методом ультрафіолетової електронної спектроскопії виявлено особливості впливу методів очищення поверхні та умов зберігання у надвисокому вакуумі на електронно-енергетичну структуру та електронні спектри поверхонь сколювання (100) In_4Se_3. Продемонстровано, що для атомарно чистих поверхонь одержані результати електронно-енергетичної структури добре узгоджуються із модельними розрахунками, а розраховані ефективні маси носіїв заряду для цієї поверхні становлять 1,62m_e та 0,43m_e вздовж напрямків $\bar{\Gamma}$–$\bar{X}$ та $\bar{\Gamma}$–$\bar{Y}$, відповідно.
4. Запропоновано новий спосіб одержання провідних 1D наноструктур на поверхні сколювання (100) In_4Se_3 шляхом зміни її стехіометрії іонним розпиленням, що позбавляє необхідності проведення попередніх процедур модифікації підкладки та нанесення відповідного провідного матеріалу. Для формування індієвих 1D структур використовуються атоми індію, які наявні на поверхні матриці.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Результати досліджень, представлених у дисертаційній роботі, виконано на кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка, а також у рамках спільних досліджень з Центром передових мікроструктур і приладів (Center for Advanced Microstructures and Devices) Університету штату Луїзіани (Louisiana State University): проєкт LU-PG1207 (2023) "The Anisotropy of Surface Structure and Electron Spectra the Cleavage Surface of Chalcogenides Semiconductor Crystals – In_4Se_3" та Інститутом експериментальної фізики Вроцлавського університету (Польща) за темою досліджень "Мікро- та наноструктура поверхонь у багатофазних напівпровідникових халькогенідних системах". Частину результатів отримано в рамках науково-дослідної роботи "Системний аналіз

даних засобами штучного інтелекту та машинного навчання” (номер державної реєстрації 0122U200688, 2022–2024 рр.).

Структура і зміст дисертації

Дисертаційна робота Макара Т.Р. викладена на 147 сторінках друкованого тексту і складається з анотації, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який налічує 119 посилань, і містить 8 таблиць, 64 рисунки та 1 додаток, у якому викладено список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію.

У ***вступі*** здобувачем обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та основні задачі дослідження, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів.

У ***першому розділі*** наведено літературні дані щодо загальної характеристики шаруватих кристалів та області їх практичного застосування, розглянуто та проаналізовано електронні, оптичні, термоелектричні властивості та структурні особливості халькогенідів індію. На основі аналізу показано перспективність використання зазначених шаруватих напівпровідників у функціональній електроніці, а також сформульовано вектор подальших досліджень.

У ***другому розділі*** описано використані у дисертаційній роботі методи отримання шаруватих кристалів InTe та In_4Se_3 та дослідження їх властивостей. Розглянуто фізичні основи експериментальних методів дослідження поверхні, а саме Х-променевої фотоелектронної спектроскопії, ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії та скануючої тунельної мікроскопії/спектроскопії.

Третій розділ присвячений дослідженню елементно-фазового складу та електронно-енергетичної структури поверхонь сколювання шаруватих кристалів InTe та In_4Se_3. У розділі розглянуто результати модельних розрахунків електронної структури In_4Se_3 та їх порівняння з УФЕС-спектрами. Виявлено особливості впливу іонного бомбардування на електронні властивості поверхні сколу (100) In_4Se_3. Крім того, досліджено ефективність методів очищення поверхні (001) InTe, зокрема вплив термічної обробки та іонного розпилення на хімічний склад і фазовий стан поверхні.

У ***четвертому розділі*** досліджено самоорганізацію індієвих наносистем на поверхнях сколювання (100) In_4Se_3 та (001) InTe, що використовувались як шаблони для формування 0D і 1D наноструктур. Запропоновано два підходи: термічно активоване вторинне змочування для створення 0D систем на InTe та асиметричне іонне розпилення для формування 1D структур на In_4Se_3.

Встановлено, що обидва методи забезпечують контроль над морфологією наносистем без потреби в попередній модифікації підкладки-шаблону.

П'ятий розділ містить результати дослідження кінетики росту індієвих наноструктур на поверхнях сколювання (001) InTe та (100) In_4Se_3. Проаналізовано параметри шорсткості поверхні, що вказують на спільні закономірності формування наносистем. Встановлено, що механізм росту наноструктур визначається послідовністю технологічних етапів, а ріст відбувається за термічно активованим механізмом Фольмера–Вебера з можливістю утворення впорядкованих нанооб'єктів, орієнтованих борознистим рельєфом підкладки.

Висновки дисертації послідовно відображають зміст дослідження, повністю відповідають визначеній меті та завданням роботи, а також узагальнюють основні наукові результати, отримані в процесі її виконання.

Повнота викладу матеріалів у роботах, які опубліковані автором

Результати дисертаційного дослідження опубліковані у *22 наукових працях*, серед яких *5 статей* — у виданнях, що індексуються в наукометричних базах *Scopus* та/або *Web of Science*, і *16 тез* доповідей на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях. Окрім того, Макар Т.Р. є співавтором *патенту* України на корисну модель. Опубліковані матеріали повною мірою відображають зміст дисертації та її основні наукові положення.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

Порушень академічної доброчесності у дисертаційній роботі Макара Т. Р. та його наукових публікаціях *не виявлено*.

Зауваження до дисертації

1. У роботі не зазначено, який метод фонової корекції було застосовано під час обробки Х-променевих фотоелектронних спектрів. Це є суттєвим моментом, оскільки вибір фону (наприклад, Shirley, Tougaard чи інший) безпосередньо впливає на точність визначення площі піків і, відповідно, на кількісний аналіз. Крім того, відсутня інформація щодо еталонного елемента, за яким проводилося калібрування енергетичної шкали (наприклад, положення піку C 1s = 284.8 еВ для забруднень вуглецю). Це ускладнює оцінку достовірності визначених енергетичних положень піків та інтерпретації хімічних станів елементів.

2. Оскільки об'єктом досліджень є поверхні кристалів, то розрахунки електронної структури доцільно було би провести для напівнескінченної

або slab-структури для виділення поверхневих станів. Крім того, у роботі не наведено застосованого методу розв'язування рівняння Кона-Шема в рамках теорії функціонала густини, вибір якого обумовлюється специфікою досліджуваних сполук.

3. Під час аналізу механізму самоорганізованого формування 0D наноструктур доцільно враховувати також енергетичні характеристики, зокрема співвідношення поверхневої енергії та енергії межі розділу, які поряд з узгодженістю параметрів ґраток і кінетичними ефектами, що залежать від температури підкладки та швидкості осадження матеріалу, істотно впливають на механізми формування поверхневих структур, особливо у разі тривалого осадження, коли можуть утворюватися суцільні шари матеріалу. Крім того, у роботі не вказано, що слугує центрами активації росту наноструктур і чи контролювалася температура підкладки у процесі осадження, а також не зазначена тривалість послідовних відпалів.

4. Зміну стехіометрії поверхні шаруватих кристалів In_4Se_3 та InTe внаслідок іонного розпилення здобувач обґрунтовано пов'язує з нерівномірним розпиленням компонентів внаслідок різних значень коефіцієнта розпилення In, Se та Te. Проте, варто детальніше дослідити кількісні характеристики зміни стехіометрії зазначених шаруватих кристалів з врахуванням атомних мас компонентів сполук і тривалості розпилення.

Висловлені зауваження не зменшують наукову новизну та практичну значущість результатів і не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим нормам.

Дисертація **Макара Тараса Романовича** на тему: ***«Електронні та структурні властивості поверхонь кристалічних халькогенідів індію»***, подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» є цілісною і завершеною науковою працею, не порушує принципів академічної доброчесності. Матеріал викладено у логічній послідовності, а висновки є науково обґрунтованими.

Подана до захисту дисертація за структурою, мовою та стилем представлення результатів відповідає вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим наказом МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», і затвердженого Постановою

Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. «Порядку присудження наукового ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (зі змінами від 21 березня 2022 р., № 341, від 19 травня 2023 р., № 502 і від 03 травня 2024 р., № 507), а її автор **Макар Тарас Романович** заслуговує на присудження йому ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Рецензент:
доктор фізико-математичних наук,
завідувач кафедри радіоелектронних і
комп'ютерних систем
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
професор **Ігор ОЛЕНИЧ**