

## **ВІДГУК**

офіційного опонента Хоменкової Лариси Юріївни  
на дисертаційну роботу **Малюти Сергія Васильовича**  
на тему «**Особливості застосування нанотехнологій зондової мікроскопії в діагностиці та направленій модифікації поверхонь напівпровідникових наноструктур і 2D матеріалів**»,  
представлену на здобуття ступеня доктора філософії  
в галузі знань 15 – Автоматизація та приладобудування  
за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка

### **Актуальність теми дисертації**

Розвиток нових та вдосконалення існуючих методів та способів створення різноманітних матеріалів та приладів на їх основі створюють вимоги не тільки для розвитку нових методів дослідження їх електрофізичних, структурних та оптичних характеристик, а і для пошуку нових, відмінних від наявних, способів застосування відомих методів дослідження матеріалів. При цьому значна увага приділяється не тільки пошуку способів керування їх властивостями, а також і розробці неруйнуючих і, водночас, експресних способів діагностики матеріалів та приладів.

Одним з багатьох прикладів такого підходу є використання методу растрової (скануючої) зондової мікроскопії. Його розробка та використання для дослідження структурних властивостей матеріалів надали вагомі результати, які суттєво прискорили розвиток мікро- та наноелектроніки. Цей метод ефективно використовується для фундаментальних досліджень фізики поверхонь, вирішення прикладних задач у матеріалознавстві, діагностиці функціональних елементів різноманітних пристроїв, а також для потреб медицини та розвитку біосенсорики. Технічні застосування цього методу сприяли появі широкого спектру методик модифікації структурних властивостей матеріалів, в тому числі на атомному рівні.

Широке застосування скануючої зондової мікроскопії призвело до його відокремлення у новий науковий напрям досліджень, яке спрямовано на

з'ясування природи фізичних процесів, які відбуваються при взаємодії зонду мікроскопу з поверхнею, що досліджується. При цьому є суттєвим відокремлення головних та другорядних факторів, які впливають на формування зображень поверхні в залежності від умов вимірювання.

Незважаючи на чималу кількість наукових публікацій, присвячених узагальненню особливостей взаємодії зонду мікроскопу з поверхнею різноманітних матеріалів та структур, сучасні технології вимагають вдосконалення підходів та методів контролю та керування їх характеристиками. Зокрема, на це спрямовано поєднання різних методичних та аналітичних інструментів скануючої зондової мікроскопії з урахуванням метрологічних особливостей діагностики.

Такий підхід є важливим для розробки сенсорів на основі наноматеріалів, зокрема, на основі наноструктурованих вуглецевих плівок, модифікованих плазмовими обробками. Застосування даного методу досліджень є необхідним також для з'ясування механізмів нових фізичних явищ, що виникають у станогерманидах з високим вмістом олова, а також для подальшого вдосконалення технології синтезу напівпровідникових алмазів. Зазначені дослідження наразі проводяться сумісно з українськими дослідниками, зокрема з Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова та Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, а також їх закордонними колегами з Університету Арканзасу (США). Вказані роботи підтримуються програми «Розвитку пріоритетних досліджень НАН України» на 2019-2023 роки, міжнародним грантом U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) FSA3-20-66707-0, а також грантами Національного фонду досліджень України.

Слід зазначити, що фізичні основи методів скануючої зондової мікроскопії є добре розробленими, однак повідомлення про їх практичне застосування саме для зазначених вище матеріалів та структур на їх основі майже не зустрічаються у відкритому друці. Разом з цим, незважаючи на окреме застосування атомно-силової спектроскопії, силової Кельвін-зонд

мікроскопії, тривимірної атомно-силової мікроскопії для дослідження інших матеріалів, комплексне поєднання цих методів є також маловідомим. Отже, подальший прогрес в зазначених напрямках матеріалознавства вимагає комплексного застосування різних методів скануючої зондової мікроскопії, а також розвиток теоретичних уявлень щодо фізичних процесів взаємодії зонду мікроскопу з поверхнею матеріалів та впливу різних параметрів вимірювання на цю взаємодію. Все згадане вище і зумовлює актуальність даної роботи.

### **Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни**

Наукова новизна та практична цінність дисертаційної роботи визначається тим, що основні її результати були отримані автором вперше, а саме:

- застосовано методику атомно-силової спектроскопії для оцінки сенсорних властивостей нанопористих вуглецевих плівок на основі аналізу сили адгезії між вістрям зонду мікроскопу та поверхнею плівок з метою експресного контролю технологічних процесів їх виготовлення;

- оптимізовано параметри селективного травлення напівпровідникових монокристалів алмазів для виявлення особливостей їх дислокаційної структури на нано-рівні, а також встановлено закономірності зміни густини дислокацій вздовж осі росту та виявлено ефекти декорування дислокацій домішками.

- оптимізовано методики СКЗМ та СМОР для визначення локальних електрофізичних особливостей міжсекторальних границь, окремих дислокацій і кластерів домішок на поверхні пластин напівпровідникових синтетичних алмазів.

- встановлено, що міжсекторальні границі є когерентними без скупчення дислокаційних дефектів. Ядра дислокацій мають значно меншу електричну

активність при картографуванні СМОР, ніж границі секторів, і не проявляються в потенціалі поверхонь.

- показано, що завдяки бездефектності міжсекторальні границі забезпечують різкі границі поверхневого потенціалу з перепадом порядку 1В, що може бути використано при розробці структурних елементів електронних приладів.

- виявлено і пояснено немонотонні зміни приведенного модуля пружності плівок GeSn в залежності від зміни вмісту олова;

- показано можливість керованої модифікації типу провідності каналу на поверхні плівок GeSn електричним полем зонду;

- відкрито і пояснено механізм утворення нанониток GeSn із значним вмістом олова, а також ефект зміни типу провідності мікрониток GeSn під дією електричного поля зонду.

Отже, в дисертаційній роботі поставлені наукові завдання виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Достовірність отриманих у дисертації результатів не викликає сумнівів. Вона забезпечена застосуванням сучасного обладнання на базі широко апробованих експериментальних методик, що доповнюють одна одну, послідовним і всебічним характером досліджень, ясною фізичною картиною ефектів і закономірностей, які добре узгоджуються з існуючими теоретичними розрахунками та уявленнями про процеси взаємодії зонду мікроскопу з поверхнею матеріалу та впливу на них параметрів вимірювань. При проведенні всіх експериментів здійснювалася перевірка відтворюваності результатів та оцінювалися відповідні похибки.

### **Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.**

За своїм змістом дисертаційна робота Малюти С.В. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 153 – Мікро- та наносистемна

техніка та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програмою. Дисертаційна робота є завершеною науковою працею. Вона є результатом самостійних досліджень здобувача з дотриманням принципів академічної доброчесності. Написана українською мовою, дисертація викладена доступно та послідовно з використанням відповідної до наукового напрямку загальноприйнятої термінології. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури (із 131 найменування на 16 сторінках) та 6 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 156 сторінок, з яких основний зміст викладений на 143 сторінках. Дисертація містить 53 рисунки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та завдання, які поставлені для її досягнення, відзначено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, особистий внесок здобувача, а також подано інформацію щодо апробації результатів проведених досліджень.

У **першому розділі** дисертаційної роботи наведено різні можливості скануючої зондової мікроскопії з огляду на історичний розвиток цього методу, наводяться приклади виникнення атомно-силової мікроскопії та її похідних методик (магнітно-силової мікроскопія, силової Кельвін-зонд мікроскопії, електростатичної мікроскопії, тощо), а також приділяється увага сучасних діагностичним методикам. У розділі описані також особливості матеріалів, які досліджуються в цій роботі, зокрема, вуглецевих плівок, напівпровідникових синтетичних алмазів та епітаксійних напівпровідникових структур GeSn/Ge/Si. Автор зазначає переваги застосування електросилових та струмочутливих методів скануючої зондової мікроскопії вивчення локальних морфологічних та електрофізичних властивостей матеріалів, а саме – високий ступінь локальності досліджень та високу чутливість.

**Другий розділ** дисертації присвячений технології СЗМ-досліджень. Автор зазначає, що незважаючи на широкий спектр СЗМ методів, їх можна умовно розділити на дві категорії по типу взаємодії між вістрям зонду та поверхнею. Основну увагу приділено методу атомно-силової мікроскопії (АСМ). Проведено аналіз сил, які виникають при наближенні вістря зонду АСМ до досліджуваної поверхні, проаналізовано вплив кожної із них. Наведено фізичні моделі для кількісного опису системи зонд-поверхня. Однак, слід підкреслити, що для проведення вимірювань методом скануючої мікроскопії опору розтікання, на скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000 (Bruker Inc.) було додатково встановлено апаратно-програмний модуль, який дозволив суттєво підвищити точність вимірювань. Проте, для дослідження зразків, є необхідною адаптація цього методу до конкретного об'єкту досліджень. Разом з цим увагу приділено також формуванню зображень та їх аналізу. Наводяться принцип роботи та методика скануючої ємнісної мікроскопії, а також розроблена методика якісного та кількісного аналізу концентрації домішки у напівпровідниковому матеріалі, отримано відомості про профілі легування у напівпровідникових структурах.

**Третій розділ** присвячений особливостям застосування нанотехнологій СЗМ в дослідженнях морфологічних та адгезивних властивостей нанопористих вуглецевих плівок. Увага приділяється особливостям морфології пористих вуглецевих плівок. Спостерігається чітка кореляція збільшення енергії адгезії та зміна сенсорних властивостей вуглецевих плівок, які піддавались тій чи іншій обробці. Показана ефективність плазмових обробок для направленої модифікації поверхні. Встановлені оптимальні параметри плазмових обробок параметрів нанорельєфу вуглецевих плівок для сенсорних застосувань.

У **четвертому розділі** наводяться результати по адаптації та апробації низки методів СЗМ для дослідження та картографування з нанометровою роздільною здатністю морфології поверхні, електрофізичних параметрів,

розподілу електрично-активних домішок та дефектів для напівпровідникових монокристалів і багатосекторних пластин алмазів. Автором було оптимізовано режими селективного травлення для виявлення особливостей дислокаційної структури монокристалів алмазів. Отримано інформацію щодо електрофізичних особливостей міжсекторальних границь та окремих дислокацій і кластерів домішок. Також зазначається, що бездефектність міжсекторальних границь забезпечують різкі границі поверхневого потенціалу з перепадом порядку 1В, що може бути використано при розробці структурних елементів електронних приладів.

У п'ятому розділі увагу сконцентровано на застосуванні СЗМ методу для дослідження та модифікації епітаксійних структур GeSn з різним вмістом олова. Зокрема, визначено немонотонну зміну приведенного модуля пружності, а також інверсію типу провідності, а також надано пояснення цих явищ. Разом з цим, показано, що для вимірювання електричних і в'язкопружних властивостей GeSn нанониток є необхідним використання напівконтактного режиму вимірювань та кремнієвих зондів із високою роздільною здатністю у методиці картографування фазового контрасту.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи**

Наукові результати дисертації висвітлені у 16 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 4 статі у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus та віднесених до першого (Q1) та другого (Q2) кuartилів відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; 3 статті, які додатково відображають результати досліджень, одна з яких у виданні, віднесеному до кuartилу Q2, а дві інші надруковані у наукових виданнях, проіндексованих як у базах даних Web of Science Core Collection

та/або Scopus, так і включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України, а також 1 патент України на корисну модель та 8 доповідей та тез доповідей, представлених на 6 наукових конференціях, у тому числі і міжнародних. Таким чином, наукові результати, описані в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

### **Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.**

Незважаючи на великий обсяг результатів, одержаний автором, та позитивні риси самої дисертаційної роботи, вона на жаль, не позбавлена певних недоліків, а окремі питання потребують додаткових пояснень. Тому до роботи є такі зауваження:

1. Автор описує явище взаємодії зонду мікроскопу з поверхнею та її залежність від відстані між зондом та поверхнею (с.40). При цьому він розглядає його як «адгезією» та звертає увагу на «роботу адгезії». Швидше за все, це не дуже вдалий термін, оскільки мова іде про явище прилипання зонду до поверхні. Отже, при відриві зонду від поверхні зразків робота виконується проти сил прилипання зонду, тобто проти сил адгезії. Бажано використати інший термін для цього явища. Разом з цим, твердження «зонд може відриватися від поверхні більшій висоті, ніж він був захоплений» (с.41) потребує додаткового пояснення.

2. Додаткового пояснення потребує той факт, що у плівках GeSn формуються «краплі» олова. Чи ці краплі утворюються безпосередньо при вирощуванні плівок чи вони є результатом розпаду твердого розчину GeSn?

3. Автор показує, що «прикладання зовнішньої напруги позитивного зміщення до нитки GeSn дозволяє досягти інверсії типу провідності в нитках, проте на області в їх околі прикладене зміщення впливає меншим чином». Чи існує, на думку автора, критичне значення зовнішньої напруги, за якою має місце насичення цього ефекту?

Є зауваження щодо оформлення дисертації, а саме до значної кількості граматичних та синтаксичних помилок. Зокрема, на с. 24 (13 рядок зверху),



замість «маж» повинно бути «між»; на с.40 мова іде про модель ДМТ, що «розглядає далекодіюче притягання та низьку адгезійну взаємодію». Однак, замість слова «притягання» використано «притягувана», що є помилкою; на с.32 згадується про «малу ефективну масу плівок GeSn», хоча, більш ймовірно, що мова іде про «малу ефективну масу носіїв заряду у плівках GeSn». І такі неточності зустрічаються і в інших розділах.

Ще одне зауваження стосується якості рисунків та їх роздільної здатності, а також використання англомовних підписів замість україномовних там, де це недоречно. Як приклад, можна навести рисунки у розділі 4 (рис.4.17-4.20), розділі 5 (-рис.5.14,а-в, замість « $\mu\text{m}$ » повинно бути « $\text{mkm}$ »; рис. 5.15, б,д, позначення (1), (2), (3) ледве помітні) та у додатках, а саме:.

- рисунок Додатку В «Розрахункові вольт-фарадні криві для різних рівнів концентрації легуючої домішки, калібрувальна крива та реконструйоване ССМ зображення модельної поверхні для змінної напруги» (с.153) має низьку роздільну здатність, а підписи на ньому можна розрізнити, на жаль, тільки в електронній версії дисертації за рахунок його збільшення. Зауваження щодо розмірів рисунку та підписів на ньому стосується також Додатку Е «АСМ-зображення буфера Ge до вирощування плівки GeSn» (с.156);

- на рисунку (а) Додатку Г «Диференціальна ємності областей різних рівнів легування» (с.154) зазначено «Товщина оксиду 2 nm», а повинно бути «Товщина оксиду 2 нм». Таке саме зауваження стосується рисунку (б). Крім цього, назва Додатку Г «Диференціальна ємності областей різних рівнів легування» (с.154) має бути «Диференціальні ємності областей з різним рівнем легування».

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

За своїм об'ємом, актуальністю та науковим рівнем отриманих результатів та їх науковою значимістю та практичною цінністю, дисертаційна робота «Особливості застосування нанотехнологій зондової мікроскопії в діагностиці та направленій модифікації поверхонь напівпровідникових наноструктур і 2D матеріалів» повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор – Малюта Сергій Васильович – заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 15 – Автоматизація та приладобудування, за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка.

Офіційний опонент:

Провідний науковий співробітник  
відділу сенсорних систем  
Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
д. ф.-м. н., с. н. с.

Лариса ХОМЕНКОВА

Підпис офіційного опонента  
д.ф.-м.н. Л.Ю. Хоменкової  
засвідчую.

В.о. вченого секретаря  
Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
к.ф.-м.н, с.н.с

Роман РЕДЬКО



22 грудня 2022 р.