

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук, профессора Азизова Исуфа Кадыровича на диссертацию Тваури Инги Васильевны "Закономерности формирования пленочных металлических и металлооксидных систем и преобразования молекул оксида углерода на их поверхности", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

При изучении свойств поверхности и адсорбционных явлений одним из основных вопросов является влияние характеристик адсорбента на свойства адсорбционной системы. Даже незначительное изменение состояния подложки (атомной структуры, морфологии, электронного состояния) может повлиять на свойства адатомов и адсорбированных пленок. Ситуация еще более усложняется, когда вместо однокомпонентного адсорбента, используются двух- и более компонентные системы – сплавы, гетеросистемы, сочетающие компоненты разной физико-химической природы – металлы, полупроводники, оксиды, органические соединения. Учитывая относительную новизну данного направления физики поверхности конденсированных сред, многие вопросы, как фундаментального, так и прикладного характера, остаются открытыми. В связи с этим, **актуальность темы** представленной работы, направленной на установление закономерностей формирования ряда пленочных наносистем, а именно: тонких пленок и кластеров золота, титана, хрома, меди на поверхности пленок оксидов титана, алюминия, магния, двойных пленочных металлических наносистем бор-Мо(110), бор-лантан, бор-гадолиний, наноразмерных пленок металлоорганических соединений, а также адсорбции и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на их поверхности, не вызывает сомнений. Выбор довольно широкого класса адсорбционных систем, обусловлен стремлением с одной стороны, проследить влияние особенностей электронного строения компонент неоднородной наносистемы на особенности ее формирования и химии

молекул на поверхности. С другой – установить возможные общие закономерности, присущие всем исследуемым системам независимо от деталей их электронного строения.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы. **Во введении** обосновывается актуальность темы исследований, формулируется цель и задачи исследований, перечисляются основные положения, выносимые на защиту, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен анализ современных представлений о физике адсорбционных явлений на поверхности конденсированных сред. Основное внимание уделено детальным особенностям взаимодействия адатомов с подложкой и друг с другом, сделан акцент на характере трансформации электронного состояния адатома при адсорбции, определяющего фундаментальный характер особенностей последующего формирования тонких пленок и кластеров. Показано, что, несмотря на значительный прогресс, достигнутый в физике адсорбционных явлений, многие вопросы, касающиеся, в частности, закономерностей формирования неоднородных наноразмерных адсорбционных систем и процессов преобразования молекул на их поверхности, остаются открытыми.

Во второй главе приведено описание методов проведения исследований. Указано, что для достижения большей полноты картины исследуемых явлений, касающихся свойств поверхности и межфазовых границ, необходимо применение широкого комплекса высокочувствительных взаимодополняющих методов анализа поверхности. Исследования проведены в условиях сверхвысокого вакуума методами ЭОС и РФЭС, термодесорбционной спектроскопии с программируемой температурной разверткой, инфракрасной Фурье-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, времяпролетной масс-спектроскопии. Выбор такого комплекса методов, предложенного соискателем, следует признать удачным, поскольку он действительно позволяет довольно полно и однозначно

охарактеризовать исследуемые системы. В главе также подробно описаны методики пробоподготовки, приведено обоснование выбора той или иной методики. Предложенные методики позволяют формирование объектов исследования, во-первых, с сохранением атомной чистоты, что необходимо для корректности результатов, и, во-вторых, с высокой степенью точности контроля содержания компонент на уровне тысячных долей эквивалентного монослоя адатомов.

В третьей главе приведен анализ результатов сравнительного исследования свойств адсорбционных систем, образующихся при адсорбции атомов Ti, Cr, Si на поверхности кристалла Mo(110), с одной стороны, и поверхности тонких пленок оксидов алюминия и магния, сформированных на Mo(110) – с другой. Такой подход сопоставительного изучения процесса адсорбции атомов на подложках разной природы в идентичных экспериментальных условиях следует признать удачным, поскольку он позволяет получить наиболее однозначную и корректную картину явлений. Кроме того, использование тонкой туннельно-прозрачной оксидной пленки на проводящей подложке гарантировало соискателю применимость используемых методов анализа поверхности, которые в случае массивных оксидных кристаллов оказались бы неэффективными вследствие т.н. эффекта зарядки поверхности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электронное состояние одиночных адатомов 3d-металлов на поверхности металлической и оксидной подложки существенно различаются, в то время как для атомов, образующих сплошной моноатомный слой, свойства для разных типов подложек близки. Это указывает на преобладающую роль латерального взаимодействия адатомов в формировании свойств металлических пленок, формируемых на указанных типах подложек. В русле развития представлений об адсорбционно-эмиссионных многокомпонентных металлических системах соискателем проведено исследование малоизученных к настоящему времени двойных систем, образующихся при совместной адсорбции атомов лантана и гадолиния с атомами бора на

поверхности Mo(110). Несмотря на самостоятельный интерес подобных систем, они служат прототипом, моделирующим поверхность важнейших материалов эмиссионной электроники – гексаборидов лантана и гадолиния. Что касается последних, то к настоящему времени нет однозначной точки зрения на природу рекордно низкого значения работы выхода электронов из этих материалов. С одной стороны считается, что оно обусловлено особенностями электронного строения кристалла, с другой формированием электроположительного дипольного слоя $La^+ - V^-$ на поверхности материала. Как показали детальные исследования соискателя, именно вторую точку зрения следует считать предпочтительной. Что же касается особенностей формирования адсорбционных систем с участием металлических адсорбатов, то в отличие от 3d-элементов, когда существенную роль в формировании хемосорбционной связи принимают d-орбитали адатома, в случае 4f-элементов адсорбционная связь образуется преимущественно 5sp-орбиталями без заметного участия 4f-электронов.

В четвертой главе приведены результаты исследования взаимодействия и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на поверхности систем Au/TiO₂ и V/Mo(110). Обосновывая выбор указанных молекул, соискатель отмечает высокую их эффективность в качестве тестовых частиц, чувствительных к самым тонким эффектам в поведении адсорбционных систем. Кроме того, они позволяют понять основные фундаментальные механизмы, лежащие в основе каталитического преобразования молекул на поверхности адсорбента. В этом плане, несмотря на значительные исследования каталитического окисления CO на поверхности системы Au/TiO₂, проведенные в последнее время, вопрос о механизме реакции остается открытым. Обосновав и реализовав довольно оригинальный эксперимент по изучению реакции $(CO + O_2)/Au/TiO_x$ ($x \leq 2$) с применением «меченых» атомов кислорода O¹⁸, соискатель довольно однозначно установил решающую роль межфазовой границы металл/оксид в процессе каталитического окисления оксида углерода. Кроме того, показан,

что обмен кислородом, входящим в состав оксида титана, и кислородом, находящимся в газовой фазе, играет в этом процессе существенное значение. На основе исследования закономерностей адсорбции и преобразования молекул на поверхности сплава В/Мо(110) обнаружена высокая чувствительность характера молекулярной адсорбции и реакции к незначительному изменению состояния адсорбента. В частности, при адсорбции молекул СО на поверхности Мо(110) основным процессом является диссоциация молекул, в то время как на поверхности Мо(110) слегка видоизмененного субмонослойной концентрацией атомов бора, преобладающим каналом поверхностной реакции является образование СО₂. Предложена модель такого смещения канала поверхностной реакции при изменении свойств адсорбента. Изучение частиц СО, О₂, СО₂ оказалось хорошей фундаментальной основой для исследования более сложных молекул. В стремлении установить универсальные закономерности процесса адсорбции и преобразования адсорбированных частиц соискателем изучены закономерности формирования адсорбционных систем с участием молекул фталоцианинов марганца и меди, а также РТСДА. Для этого использована довольно оригинальная и информативная методика времяпролетной масс-спектрографии с использованием спектрометра с дрейфовым пространством свободного пролета частиц. На основе изучения фотофрагментации частиц и десорбции фрагментов в вакуум показано, что энергетическое распределение таких частиц как СО, О₂, СО₂ несет важную информацию о свойствах адсорбированных органических молекул как в основном, невозмущенном состоянии, так и при внешнем воздействии.

Научная новизна работы, заключающаяся в установлении ряда принципиально новых особенностей поведения неоднородных металлических, металло-оксидных и металлоорганических адсорбционных систем, не вызывает сомнений. Защищаемые положения и выводы по диссертации значимы и хорошо обоснованы. **Практическая значимость** работы заключается в том, что полученные результаты по формированию

неоднородных наноструктур могут найти применение при создании элементной базы нового поколения устройств нанoeлектроники, новых композиционных материалов широкого практического применения, гетерогенных катализаторов, преобразователей солнечной энергии, о чем, свидетельствуют, в частности, полученные соискателем патенты. Материалы работы хорошо известны научной общественности, они опубликованы в 17 изданиях, 12 из которых входят в Перечень ВАК, Scopus и Web of Science, докладывались на научных форумах самого высокого ранга. Отраженные в диссертации научные положения. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления соответствуют области исследования специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

По работе имеются следующие замечания:

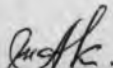
1) При изучении системы Au/TiO₂ практически не затронут вопрос о структурной модификации оксида титана, реализуемой в тонкой пленке. Вместе с тем, оксид титана имеет несколько структурных модификаций, которые имеют свои особенности и в плане достижения той или иной каталитической активности системы Au/TiO₂. В связи с этим несколько пострадала интерпретация результатов по взаимодействию оксида углерода и кислорода на поверхности системы Au/TiO₂.

2) На Рис. 3.11, стр. 69 диссертации наблюдается явление исчезновения минимума на концентрационных зависимостях работы выхода электрона при адсорбции как лантана, так и гадолиния на поверхности Mo(110) с преадсорбированными атомами бора. При этом величина покрытия такого слоя бора, как видно из рисунка, особой роли не играет. Такое поведение противоречит результатам, приведенным на Рис. 3.14, стр. 72, если принять во внимание интерпретацию результатов, изображенных на Рис. 3.12,

указывающих на взаимную диффузию атомов бора и редкоземельных металлов, в результате чего концентрационные зависимости не должны зависеть от порядка нанесения адсорбатов. Объяснений такого противоречия в работе не приведено.


В целом, работа выполнена на достаточно высоком уровне, сделанные замечания не умаляют значимости диссертации как крупной научно-исследовательской работы в области физики конденсированного состояния. Диссертация удовлетворяет всем необходимым требованиям, а ее автор, Тваури Инга Васильевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Азизов Исуф Кадырович



Доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей физики
ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Адрес: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Тел: 42-25-60
Эл. почта: bsk@kbsu.ru

Подпись профессора Азизова И.К. удостоверяю:


Проректор КБ
/ А. П. Савина



«01» 12 2014 г.