

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук,
профессора Мустафаева Гусейна Абакаровича
на диссертацию Тваури Инги Васильевны
"Закономерности формирования пленочных металлических и
металлооксидных систем и преобразования молекул оксида углерода на их
поверхности",
представленную в диссертационный совет Д 212.076.02
на соискание автором ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

В последнее время, когда достаточно изучены свойства адсорбционных систем, в которых в качестве адсорбента выступает однокомпонентный материал - грани того или иного монокристалла, аморфное или поликристаллическое вещество, интерес исследователей смещается в сторону изучения более сложных систем, в которых подложкой служит многокомпонентный материал. Изучение подобных систем позволяет, с одной стороны, углубить фундаментальные представления о физике поверхности конденсированного состояния и межфазовых границ, с другой – создать научную базу новых технологий в таких областях как материаловедение, нанотехнология, микро-, наноэлектроника, гетерогенный катализ и др. В связи с этим, не вызывает сомнений актуальность темы работы, суть которой заключается в установлении закономерностей формирования таких неоднородных адсорбционных систем как тонкие пленки и кластеры золота, титана, хрома, меди на поверхности пленок оксидов титана, алюминия, магния, двойные пленочные металлические наносистемы бор-Мо(110), бор-лантан, бор-гадолиний, наноразмерные пленки металлорганических соединений, а также адсорбции и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на их поверхности. Выбор довольно широкого класса адсорбционных систем, по видимому, 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 их электронного строения.

Представленная 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.

Анализ современных представлений о физике адсорбционных явлений на поверхности конденсированных сред приведен в первой главе. Рассмотрены особенности взаимодействия адатомов с подложкой и друг с другом, изменения электронного состояния адатома с ростом покрытия, проанализированы особенности формирования тонких пленок и кластеров, начиная с субмонослойной области поверхностных концентраций. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в физике поверхности, многие вопросы, касающиеся, в частности, закономерностей формирования неоднородных наноразмерных адсорбционных систем и процессов преобразования молекул на их поверхности, остаются открытыми.

Во второй главе описана методика эксперимента. Соискатель использовал широкий комплекс взаимодополняющих методов анализа поверхности, высокочувствительных к рассматриваемым в работе явлениям. Используются методы электронной Оже-спектроскопии и Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термодесорбционной спектроскопии, инфракрасной Фурье-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, время-пролетной масс-спектроскопии. Такой выбор методов исследования позволяет довольно полно и однозначно охарактеризовать исследуемые системы. Обоснованы и описаны также методики подготовки образцов, которые позволяют формирование объектов исследования с сохранением атомной чистоты и с высокой степени точности контроля содержания компонент адсорбционных систем.

Анализ результатов сравнительного исследования свойств адсорбционных систем, образующихся при адсорбции атомов Ti, Cr, Cu на поверхности кристалла Mo(110), с одной стороны, и поверхности тонких пленок оксидов алюминия и магния – с другой, приведен в третьей главе. Изучение процесса адсорбции атомов на подложках разной природы в идентичных экспериментальных условиях позволяет получить наиболее однозначную и корректную картину явлений. 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 эффекта зарядки поверхности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что электронное состояние одиночных атомов 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 атомов в формировании свойств металлических пленок, формируемых на указанных типах подложек. В русле развития представлений об адсорбционно-эмиссионных многокомпонентных металлических систем 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 низкого значения работы выхода электрона этих материалов. С одной стороны считается, что оно обусловлено особенностями электронного строения кристалла, с другой формированием электроположительного дипольного лантана (гадолиния) и бора. Детальные исследования соискателя позволяют

предположить, что формирование дипольного слоя является причиной низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных элементов. Показано, что, в отличие от 3d-элементов, когда существенную роль в формировании хемосорбционной связи принимают d-орбитали атома, в случае f-элементов адсорбционная связь образуется преимущественно sp-орбиталями.

Результаты исследования взаимодействия и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на поверхности систем Au/TiO₂ и В/Мо(110) приведены в четвертой главе. Отмечена высокая эффективность таких молекул в качестве тестовых частиц, способных зарегистрировать даже самые незначительные изменения состояния адсорбционной системы. Кроме того, как нельзя не согласиться с соискателем, они позволяют понять основные фундаментальные механизмы, лежащие в основе каталитического преобразования молекул на поверхности адсорбента. Указано, что, несмотря на значительные исследования каталитического окисления СО на поверхности системы Au/TiO₂, проведенные в последнее время, вопрос о механизме реакции остается открытым. Реализовав и изучив реакцию СО+О₂ на поверхности модельного катализатора Au/TiO₂ с применением изотопа атома кислорода О¹⁸, соискатель довольно однозначно установил решающую роль межфазовой границы металл/оксид в процессе каталитического окисления СО. Показано также, что обмен кислородом, входящим в TiO₂, и кислородом газовой фазы, играет в этом процессе существенное значение. Высокая чувствительность характера молекулярной адсорбции и реакции к незначительному изменению состояния адсорбента обнаружена на основе исследования закономерностей адсорбции и преобразования молекул на поверхности сплава В/Мо(110). 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 диоксида углерода.

Предложена модель такого смещения канала поверхностной реакции при изменении свойств адсорбента. Изучение частиц CO, O₂, CO₂ 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 PTCDA. На основе изучения фотофрагментации частиц и десорбции фрагментов в вакуум показано, что энергетическое распределение молекул кислорода, оксида и диоксида углерода несет важную информацию о свойствах адсорбированных органических молекул.

Научная новизна работы, заключающаяся в установлении закономерностей формирования пленочных неоднородных металлических, металлооксидных 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 квантовой и микро- и наноэлектроники, новых композиционных материалов широкого практического применения, гетерогенных катализаторов, устройств хемосенсорики, преобразователей солнечной энергии, о чем, свидетельствуют, в частности, полученные соискателем патенты. Материалы работы достаточно хорошо представлены в научных изданиях, большинство из которых входят в Российские и международные индексируемые базы, докладывались на конференциях, проводимых в стране и за рубежом.

Отраженные в диссертации защищаемые положения обоснованы в ходе всего исследования и соответствуют области исследования специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, а также соответствуют пункту 1: 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.

Несмотря на положительное в целом впечатление от работы, имеются замечания:

1) Проведенные исследования влияния 3d-электронов на адсорбционно-эмиссионные свойства систем следовало бы дополнить марганцем. Этот элемент имеет электронную конфигурацию $3d^5 4s^2$, обладая полу-заполненной d-оболочкой и заполненной s-оболочкой. Такие элементы, как известно, проявляют особые адсорбционные свойства, в связи с чем, приведенные результаты для Ti, Cr, Cu, без учета Mn, не могут быть признаны полными.

2) При адсорбции частиц оксидов алюминия и магния на поверхности металлической подложки соискатель указывает, что свойства тонких пленок этих оксидов проявляют свойства, характерные для соответствующих массивных материалов. Вместе с тем, при непосредственно контакте с поверхностью подложки, в субмонослойной области покрытий, нельзя исключить нарушения внутри молекулярной связи адсорбируемых частиц, что, в свою очередь, приведет к изменению свойств уже более толстой пленки. Данный аспект, однако, не нашел должного освещения в работе.

3) В первой главе необходимо было провести анализ физико-химических свойств систем и более четко определить вопросы исследования.

4) Во второй главе необходимо было после перечисления методов исследования отметить их достоинства и недостатки применительно к данным исследованиям.

5) Нет единообразия в обозначениях единиц измерения на рисунках и в тексте.

6) Часто употребляются выражения «вполне ожидаемо», «предложено считать» (стр. 64, 68).

