

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по академической
и молодежной политике

ФГАОУ ВО

«Южный федеральный университет»,

Н.Н. Михайлов

« 01 »

2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

Южного федерального университета на диссертационную работу Тваури Инги Васильевны на тему: «Закономерности формирования пленочных металлических и металлооксидных систем и преобразования молекул оксида углерода на их поверхности», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Одним из разделов физики конденсированного состояния является физика поверхности, тонких пленок и наноразмерных систем. Несмотря на достаточно длительный период активного исследования свойств подобных систем, начинающийся с середины 1950-х годов, и достигнутый в этом направлении значительный прогресс, многие вопросы фундаментального характера остаются открытыми. Это является следствием чрезвычайно сложных физико-химических процессов, разворачивающихся на поверхности вещества. В частности, не до конца установлены детали закономерности взаимодействия атомов и молекул с поверхностью конденсированных сред и наноструктурами, свойства межфазовых границ раздела, в особенности, при контакте материалов с существенно различающимися свойствами, размерных особенностей формирования электронной структуры наноматериала и др. В связи с этим, тема представленной работы, направленной на установление фундаментальных закономерностей формирования неоднородных пленочных металлических, металлооксидных и металлоорганических наносистем и адсорбции и преобразования молекул на их поверхности, является **актуальной**.

Заявленные в работе подходы к достижению поставленной цели, используемые методики и методологии исследования вполне обоснованы и отвечают требованию максимально полного решения поставленных задач.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы, включающего 110 наименований. Объем работы составляет 121 страницу текста, в том числе 47 рисунков и 1 таблица.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, а также приведена информация об апробации работы.

В первой главе приведен анализ существующих представлений о процессах адсорбции атомов и молекул на поверхности конденсированных сред. Анализируя существо вопроса в исторической ретроспекции, автор приходит к выводу, что ранняя модель адсорбции одиночного адатома, предложенная ещё в 1935 году Герни, в целом, как подтверждено последующими исследованиями, справедлива. На основе этой модели развиты строгие теории, позволяющие описывать закономерности адсорбции атомов и формирования субмонослойных пленок на поверхности твердых тел, качественно, а во многих случаях и количественно, согласующиеся с экспериментальными данными. При этом задача описания двумерных систем, моделирующих поверхность тела, усложняется вследствие нарушения трехмерной трансляционной симметрии объема кристалла при переходе к поверхности. Это требует создания новых подходов к описанию поверхностных явлений. Достигнутый в данной области прогресс обусловлен изучением преимущественно систем, образующихся при адсорбции атомов и молекул на поверхности однородных металлических и полупроводниковых подложек. Вместе с тем, для дальнейшего развития теории хемосорбции необходимы результаты, относящиеся к изучению адсорбционно-эмиссионных свойств неоднородных систем, образующихся сочетанием материалов разной физико-химической природы, в частности, металлов, оксидов, органических веществ. Последнее обстоятельство служит обоснованием направленности исследований представленной работы.

Во второй главе приведено описание методов и методик исследований, обоснована необходимость использования именно их для достижения поставленной цели работы. Учитывая направленность работы на установление фундаментальных закономерностей явлений, разворачивающихся на поверхности твердого тела, особое значение должно быть направлено на акцентирование интересующих автора явлений и исключение второстепенных, которые могут искажать или даже полностью маскировать основные явления. Это достигается проведением исследований в условиях сохранения атомной чистоты исследуемых адсорбционных систем, а именно в условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов на уровне 10^{-10} Тор. В этих условиях использованы такие эффективные методы анализа поверхности, как Рентгеновская фото- и

Оже-электронная спектроскопия, термодесорбционная спектроскопия, метод Андерсона измерения работы выхода, инфракрасная Фурье-спектроскопия и др. Подробно описаны аппаратурные особенности используемых методов, проанализированы преимущества и недостатки одного метода по сравнению с другим, сделан вывод о том, что совместное применение данных методов позволяет достижение достаточной полноты картины явлений. Приведено описание особенностей *in-situ* пробоподготовки с особым акцентом на достижение контролируемости формирования и атомной чистоты исследуемых систем.

В третьей главе приведен сравнительный анализ свойств неоднородных металлических и металлооксидных адсорбционных систем. Рассматривая особенности адсорбции атомов 3d-переходных металлов на поверхности металлической подложки и тонких туннельно-прозрачных пленок оксидов алюминия и магния, автор делает существенные выводы относительно влияния свойств адсорбента на особенности процесса хемосорбции адатома. Установлено, что свойства одиночных адатомов на поверхности металлической и оксидной подложек кардинально различаются: в последнем случае наблюдается практически полная ионизация адатома за счет существенной поляризации 3d4s-оболочки в сторону подложки, в то время как в первом случае этот эффект гораздо менее явно выражен. По мере роста покрытия адатомов металлов поляризация электронной орбитали в сторону подложки ослабляется вследствие конкурирующего латерального взаимодействия так, что при достижении сплошного слоя свойства адсорбированных пленок на поверхности металлической и оксидной подложки близки друг к другу. Такая особенность позволяет проанализировать баланс сил на межфазовой границе раздела в процессе роста субмонослойных пленок. Для достижения большей полноты картины явлений, кроме переходных металлов IV Периода, автор исследовал свойства систем, образующихся при адсорбции редкоземельных металлов – La, Gd на поверхности Mo(110), а также их совместной адсорбции с атомами бора. Изучение таких систем позволяет, с одной стороны, проследить влияние особенностей электронного строения атомов адсорбата (3d – 4f) на адсорбционно-эмиссионные свойства, с другой – установить предпочтительность той или иной из существующих точек зрения на природу низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных металлов. К настоящему времени нет определенной точки зрения в этом вопросе: с одной стороны считается, что низкое значение работы выхода является следствием особенностей электронного строения объемных кристаллов гексаборидов РЗМ, с другой – как обусловленным формированием дипольного слоя $L^+ - V^-$. На основе всесторонних и глубоких исследований свойств систем РЗМ-бор-Mo(110) автором установлено, что, в отличие от переходных металлов, для которых 3d-орбитали играют существенную роль в формировании хемосорбци-

онной связи, для редкоземельных металлов влияние 4f-орбитали гораздо менее выражено. Установлено также, что предпочтительным механизмом формирования низкого значения работы выхода гексаборидов РЗМ является формирование поверхностного дипольного слоя, ориентированного положительным полюсом в сторону вакуума.

В четвертой главе приведено описание, интерпретация и обсуждение результатов изучения адсорбции и взаимодействия молекул оксида углерода и кислорода на поверхности металлических и металлооксидных систем. Адсорбционные системы с участием таких молекул являются «деликатными» в том смысле, что воздействие высокоэнергетических электронных и фотонных пучков, используемых в методах электронной спектроскопии, может необратимо разрушить исходное состояние системы. В связи с этим, для изучения подобных систем автор выбрал неразрушающий метод инфракрасной Фурье-спектроскопии, адаптированный для измерения колебательных спектров молекул на поверхности твердого тела. Наряду с этим, данный метод обладает чрезвычайно высокой чувствительностью к особенностям адсорбции молекул рассматриваемого типа. В логической связке с результатами третьей главы, автор подробно исследовал закономерности адсорбции и преобразования молекул на поверхности системы, образующейся при сплавлении субмонослойных концентраций атомов бора с подложкой Mo(110). Получен принципиально новый результат, заключающийся в том, что канал реакции CO существенно меняется при переходе от невозмущенной поверхности Mo(110) к системе В-Mo(110): в первом случае наблюдается диссоциация молекул CO, во втором – довольно эффективный процесс преобразования CO в CO₂. Установлены причины, лежащие в основе такого различия. Для дальнейшего выяснения особенностей адсорбции и преобразования молекул исследованы процессы, разворачивающиеся на поверхности металлооксидной системы Au/TiO₂. Данная система имеет и самостоятельный интерес как система, моделирующая один из наиболее эффективных современных катализаторов широкого круга практически важных реакций. На основе продуманной методологии и выбора комплекса измерений, в том числе изящной методики изотопного обмена, автор установил ряд новых особенностей в поведении адсорбционной систем (CO+O₂)/Au/TiO₂. Показано, в частности, что межфазовая граница раздела металл/оксид играет существенную роль в преобразовании CO в CO₂, и что для реализации данного процесса необходимо наличие свободных реакционных центров, способствующих переходу молекул в особое предреакционное электронное состояние. Приведенные результаты исследования механизмов формирования металлоорганических пленок и их поведения при воздействии фотонов расширяют фундаментальные представления о свойствах неоднородных наноструктур. Установлено, что фо-

тоиндуцированные электронные переходы в рассматриваемых адсорбционных системах определяют закономерности их поведения, в частности, эффектов фотофрагментации и десорбции фрагментов в вакуум.

В заключении приведены полученные в работе результаты, сформулированы выводы.

Основные результаты диссертационного исследования отражены в научных публикациях автора. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при создании функциональных наноматериалов, обладающих новыми или улучшенными характеристиками по сравнению с существующими аналогами, таких как, например, гетерогенных пленочных наноструктур для наноэлектроники, фото- и хемосенсорики, катализа и др., о чем, в частности, свидетельствуют зарегистрированные патенты. Работа выполнялась в рамках крупных государственных и зарубежных проектов: ФЦП, АВЦП, РФФИ, JSPS, NSF, Tempus.

Рекомендуем использовать результаты и выводы диссертации в академических и отраслевых научно-исследовательских организациях, проводящих исследования в области физики конденсированного состояния и смежных областях, в том числе: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПбГУ, Институт катализа им. Г.В. Борескова СО РАН, Институт физики твердого тела РАН, КБГУ, СКГМИ (ТУ) и др. Материалы работы рекомендуется использовать в учебном процессе в дисциплинах «Термодинамика межфазовых явлений и фазовые переходы», «Специальный физический практикум по физике конденсированного состояния» для бакалавров по соответствующим направлениям, а также в магистерских программах.

Достоверность результатов определяется применением современных высокоточных методов исследований с применением сертифицированного оборудования, хорошим совпадением результатов тестовых измерений с известными литературными данными, воспроизводимостью результатов измерений, высокой степенью контролируемости экспериментальных условий и соблюдением атомной чистоты исследуемых объектов.

Научная новизна работы заключается в установлении принципиально новых закономерностей формирования неоднородных наноразмерных систем и адсорбции и преобразования молекул СО и О₂ на их поверхности, в частности в установлении механизма формирования высокой эмиссионной эффективности гексаборидов РЗМ и молекулярных взаимодействий на поверхности неоднородных наносистем. Положения, выносимые на защиту, принципиально новы, значимы и хорошо обоснованы в ходе всего исследования.

Результаты работы хорошо известны научной общественности, так как они опубликованы в высокоимпактных рецензируемых журналах ведущих мировых научных издательств: Наука, Elsevier, IOPP, TransTech, NanoTech, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, неоднократно докладывались на научных форумах самого высокого ранга, проводимых как в стране, так и за рубежом.

Вместе с тем, по работе имеются отдельные **замечания**:

1. При изучении адсорбции атомов Ti, Cr, Cu на поверхности металлической и оксидной подложек (глава 3), соискатель приводит величины дипольных моментов одиночных адатомов. Несмотря на то, что автор упоминает о том, что эти величины носят оценочный характер, их расчет из уравнения Гельмгольца вызывает сомнения, поскольку такой подход, обычно, используется при адсорбции атомов щелочных металлов, когда происходит фактически ионизация адатома за счет переноса валентного s-электрона в подложку. В случае же переходных металлов значительная доля хемосорбционной связи обусловлена ковалентной составляющей за счет гибридизации d-орбиталей адатома с орбиталями подложки, когда применение дипольной модели недостаточно обосновано.

2. В диссертации приведены результаты для систем, включающих тонкие пленки оксидов алюминия, магния, титана. Известно, что свойства этих материалов чрезвычайно чувствительны к нарушению их стехиометрии, в особенности, в виде тонких пленок. В связи с этим, для того, чтобы иметь возможность контролировать стехиометрию получаемых в работе слоев указанных оксидов, было бы полезным исследовать свойства соответствующих массивных кристаллов, размещенных в той же вакуумной камере, где проводилось формирование оксидных пленок, тем самым обеспечив идентичность экспериментальных условий. В работе, однако, таких результатов сопоставления нет, что затрудняет полную оценку стехиометрию пленок оксидов.

3. При смещении диссоциативного канала поверхностной реакции оксида углерода к окислительной при переходе от чистой поверхности Mo(110) к сплаву бор-Mo(110) (глава 4), нельзя исключить, что и на поверхности сплава происходит не только окисление, но и диссоциация CO. Эта возможность в работе не исследована.

4. В тексте диссертации имеются отдельные опечатки и стилистические погрешности.

Заключение

В целом, несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа выполнена на высоком научном и методологическом уровне, является завершен-

ным научным исследованием и соответствует пункту 1 паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

По актуальности, научной новизне, практической значимости и личному вкладу соискателя диссертационная работа «Закономерности формирования пленочных металлических и металлооксидных систем и преобразования молекул оксида углерода на их поверхности» соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор, Тваури Инга Васильевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доклад по теме диссертационной работы был заслушан и одобрен на объединенном научном семинаре кафедр физики и высшей математики Инженерно-технологической академии Южного федерального университета (протокол № 3 от 26.11.2014г.).

Зав. кафедрой физики ИТА ЮФУ,
доктор физико-математических наук,
доцент

e-mail: gavrilov@sfedu.ru

тел.: 8(8634)371649

почтовый адрес: г. Таганрог, Ростовская обл.,
пер. Некрасовский 44, ГСП 17А, 347928

А.М. Гаврилов

Зав. кафедрой высшей математики ЮФУ
доктор физико-математических наук,
профессор

e-mail: kupovykh@sfedu.ru

тел.: 8(8634)371636

почтовый адрес: г. Таганрог, Ростовская обл.,
пер. Некрасовский 44, ГСП 17А, 347928

Г.В. Куповых

Отзыв подготовлен д. ф.-м.н., профессором Г.В. Куповых

Подписи доц. А.М. Гаврилова и проф. Г.В. Куповых заверяю.

Директор ИКТИБ ИТА ЮФУ



Г.Е. Веселов