

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу  
Хубежова Сослана Арсеновича «Адсорбция и взаимодействие  
молекул кислорода и оксида углерода на поверхности металл-  
металлооксидных систем» представленной на соискание ученой  
степени кандидата физико-математических наук по специальности  
01.04.07 – физика конденсированного состояния.**

**Актуальность темы исследования.** В физике низкоразмерных систем большой интерес вызывают неоднородные структуры, состоящие из материалов разной физико-химической природы. Интерес к таким неоднородным системам как металлооксидные связан с тем, что изучение физических свойств этих систем, которые определяются свойствами нанесенного на оксид металлического нанокластера и свойствами границы раздела металл/оксид, позволяет установить новые фундаментальные закономерности в физике низкоразмерных систем.

Металлооксидные системы имеют и высокую практическую значимость как прототипы рабочих элементов устройств микро- и нанoeлектроники, оптических и фотонных преобразователей, устройств хемосенсорики, а также как композиционные металлокерамические наноматериалы и гетерогенные катализаторы. Литературный обзор, проведенный соискателем показывает, что многие физические свойства этих систем достаточно хорошо изучены. Однако не достаточно хорошо изучены вопросы, касающиеся влияния особенностей электронного строения компонент системы на свойства системы в целом, взаимосвязи её структуры и морфологии, а также стехиометрии оксида, с адсорбционными и каталитическими свойствами в случае, когда металлооксидную систему используют в качестве подложки адсорбента. Исследования, проведенные соискателем, являются актуальными тем, что в первых соискатель исследует физические свойства сложных наноструктурных систем, во вторых влияние электронной структуры

элементов металлоксидной системы на ее свойства, взаимосвязи ее структуры и морфологии, стехиометрии оксида с адсорбционными и каталитическими свойствами, когда его используют в качестве подложки адсорбента, а также практической значимостью металлооксидных систем.

**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 современного состояния свойств систем, образующихся при адсорбции и формирования кластеров и пленок металлов на поверхности оксидов металлов.

**Во второй главе** приведено описание используемых методов исследования, чувствительных к состоянию поверхности конденсированных сред: Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИКС), метод термопрограммируемой реакции (ТПР), метод Андерсона для измерения работы выхода, атомносиловая микроскопия (АСМ), Рентгеноструктурный анализ (РСА).

**В третьей главе диссертации** приведены результаты исследования закономерностей формирования и свойства систем, образующихся при нанесении пленок Ti, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag и Au на поверхность MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub>, в условиях высокого (in-situ) и низкого вакуума (ex-situ), то есть в ситуации близкой к реальной. В этой главе особое внимание уделено изучению свойств границы раздела между нанесённым слоем металла и оксидной подложкой.

Изучение формы и положения рентгеновских фотоэлектронных линий, как нанесенной пленки так и оксидной подложки систем Ag/TiO<sub>2</sub> показывает, что с уменьшением толщины пленки серебра вплоть до границы раздела изменения проявляются как в смещении энергий связи дублетного



тика Ti 2p в сторону меньшей энергии связи, так и в изменении соотношения интенсивностей соответствующих компонент и их формы.

Анализ профиля рентгеновской фотоэлектронной линии Ti2p, характерной для области границы раздела оксид-металл, позволяет предположить, что происходит восстановление TiO<sub>2</sub> с появлением промежуточных степеней окисления Ti с преобладанием ионов Ti<sup>+3</sup>, Ti<sup>+2</sup>. Это связано с тем то, что, несмотря на относительную инертность Ag в массивном состоянии, в наноразмерном состоянии он может проявлять достаточную активность для разрушения достаточно прочных связей Ti-O. В отличие от Ag, фотоэлектронная линия Ti 2p для Au на поверхности TiO<sub>2</sub> практически не изменяется, что можно связать с особенностями деталей электронного строения благородных металлов Au и Ag. Исследования для систем с участием другого оксида переходного металла – MoO<sub>3</sub>, показывает, что это различие также связано с влиянием оксидной подложки.

Подобно системе TiO<sub>2</sub> /Ag, профили РФЭ линий Mo 3d претерпевают заметные изменения, как по энергиям связи, так и по соотношению интенсивностей отдельных компонент. Свойства золота на поверхности MoO<sub>3</sub>, в особенности в области межфазной границы раздела оксид-металл, существенно отличаются от свойств системы TiO<sub>2</sub>/Au. Анализ РФЭС профилей образца MoO<sub>x</sub>/Au свидетельствует о том, что фотоэлектронная линия Mo 3d оксидной подложки MoO<sub>3</sub> претерпевают такие же изменения, как и в случае с серебром. Анализируя компонентный состав линии Mo 3d, характерной для межфазной границы раздела MoO<sub>3</sub> /Au можно предположить, что происходит восстановление оксида молибдена с формированием преимущественно ионов Mo<sup>+4</sup>, Mo<sup>+6</sup>. Качественно подобная ситуация имеет место и для системы MoO<sub>3</sub> /Ag. Различие в поведении металлооксидных систем на основе TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> автор работы связывает с разным характером степени заполненности d-орбиталей.

Для выяснения особенностей формирования систем, образующихся при контакте пленок металлов и оксидов автором проведены исследования с

применением других металлов и оксидов. Проведенные соискателем исследования адсорбции этих же металлов на металлических подложках в идентичных экспериментальных условиях позволяют понять свойства систем, образующихся при адсорбции атомов металлов на оксидных подложках

Результаты, полученные автором в ходе измерения работы выхода для металлических пленок, образующихся при адсорбции атомов Ti, Cr, Fe, Ni, Cu на Mo(110) и MgO(111), позволяют утверждать, что при субмонослойных покрытиях, свойства металлических адсорбированных атомов систем металл/Mo(110) и металл/MgO(111) принципиально отличны, а при покрытиях превышающих 1 монослой практически идентичны.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования процессов адсорбции и взаимодействия ряда простых молекул (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) на поверхности рассматриваемых металлооксидных систем. Поверхность адсорбента может выступать как катализатор молекулярных превращений. Каталитическое свойство поверхности адсорбента повышается при воздействии на систему фотонами той или иной длины волны. Это обусловлено фотовозбуждением самих адсорбированных молекул и генерацией носителей заряда подложки. В данной работе проведено изучение процессов фотоиндуцированных превращений молекул на поверхности оксида.

Сформированная при определенных условиях пленка оксида молибдена подвергалась воздействию расфокусированного пучка ионов Ar<sup>+</sup> при энергии 1 кэВ и плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> в течение порядка 5 минут. Из анализа зарегистрированного после этого РФЭ-спектра следует, что воздействие ионов приводит к частичному восстановлению оксида и образуется порядка 1/4 анионных вакансий от первоначальной плотности ионов кислорода.



Сформированная таким образом нестехиометрическая пленка оксида молибдена ( $\text{MoO}_x$ ,  $x < 2$ ) охлаждалась до 95 К и подвергалась экспозиции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  последовательно: сначала вода до давления  $10^{-8}$  Торр, затем углекислый газ до давления  $10^{-6}$  Торр. Находящаяся в атмосфере указанных газов подложка подвергалась воздействию фотонов, генерируемых импульсным эксимерным лазером ArF с энергией 6.4 эВ, длительностью и частотой повторения импульсов 9 нс и 10 Гц соответственно, плотностью энергии в импульсе 4 мДж/см<sup>2</sup>. Анализ УФЭ-спектров до и после воздействия лазерного излучения в течение 5 минут и сопоставление его со спектром конденсированной на поверхности  $\text{MoO}_x$  многослойной пленки метанола, полученной автором работы в тех же экспериментальных условиях после экспозиции подложки в метаноле в 100 Ленгмюр (1 Ленгмюр =  $10^{-6}$  Торр · с) при 95 К, показывает, что при воздействии фотонов на систему ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )/ $\text{MoO}_x$ , поддерживаемую при низкой температуре, происходит формирование молекул метанола.

Использование в качестве подложки стехиометрической пленки  $\text{MoO}_2$  при сохранении условий эксперимента не приводит к формированию спектральных особенностей, характерных для метанола. Полученные экспериментальные результаты позволяют автору сделать вывод, что ответственными за формирование метанола из углекислого газа и воды, являются анионные вакансии в пленке оксида молибдена и воздействие фотонов.

Для выяснения роли анионных вакансий (F-центров) в данной работе проведены исследования процессов адсорбции и превращения молекул на поверхности системы Au/LiF/Mo(110), образованной при нанесении кластеров золота на поверхность пленки LiF, родственной металлооксидной системе. Фторид лития, как и изучаемые оксиды, является ионным кристаллом, преимущество его в том, что, в отличие от оксидов, в нем могут быть созданы F-центры той или иной концентрации. Это позволит довольно надежно определить их роль в процессе адсорбции и

превращения молекул на поверхности. Анализ фотоэлектронного спектра фторида лития при электронной бомбардировке указывает на то, что F-центры представляют собой дефекты, образующиеся при электронной бомбардировке.

В ИК-спектре CO, адсорбированного на поверхности кластеров золота, которые осаждали на свеженапыленную и облученную пленку LiF при 95 К, есть полоса поглощения при  $2175\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует молекулу CO, адсорбированную на свежеприготовленной поверхности LiF, и полосы при  $2120$  и  $2100\text{ см}^{-1}$  характеризующие молекулу CO, адсорбированную на поверхности кластера золота. Поскольку в состав системы, входит необлученная пленка LiF, полоса при  $2120\text{ см}^{-1}$  относится к молекуле CO, связанной с поверхностью кластеров золота на поверхности фторида лития. Подобные кластеры золота присутствуют и на облученной поверхности LiF, что подтверждает присутствие такой же полосы при  $2120\text{ см}^{-1}$  в спектре. В последнем случае появляется дополнительная полоса при  $2100\text{ см}^{-1}$ . Ее можно отнести к молекуле CO, которая адсорбирована на кластерах золота, осажденных в области F-центров. Наличие подобных кластеров золота подтверждается и исчезновением полосы при  $2150\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует молекуле CO, связанной с F-центром на поверхности LiF, т.е. при нанесении золота кластеры Au блокируют образовавшиеся в результате электронной бомбардировки F-центры LiF, а появляющаяся в спектре новая линия при  $2100\text{ см}^{-1}$  вместо полосы при  $2150\text{ см}^{-1}$ , характеризует молекулу CO, связанную с комплексом Au-F-центр. Красное смещение этой линии по сравнению с полосой, наблюдаемой в спектре необлученной пленки LiF, свидетельствует о том, что кластер золота, адсорбированный в области F-центра, приобретает эффективный отрицательный заряд. Экспозиция молекул CO на поверхности системы, включающей кластеры Au на облученной поверхности LiF, в атмосфере молекулярного кислорода при парциальном давлении  $10^{-7}$  Торр, приводит к исчезновению низкочастотной полосы при  $2100\text{ см}^{-1}$  и появлению новой



линии при  $2225 \text{ см}^{-1}$ . Значительный фиолетовый сдвиг ( $\Delta\lambda = 125 \text{ см}^{-1}$ ) вряд ли может быть обусловлен межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием, поскольку такие взаимодействия приводят к изменению волновых колебательных чисел двухатомных молекул на величины, обычно не превышающие  $20\text{--}30 \text{ см}^{-1}$ . Появление полосы при  $2225 \text{ см}^{-1}$  автор предполагает связано с формированием некоего адсорбционного комплекса (например,  $\text{C-O-O-Au-F}$ -центр), а формирование такого комплекса связано с локальным электронным зарядом F-центра.

Для дальнейшего установления роли анионных вакансий подложки в процессе превращения адсорбированных молекул проведены термодесорбционные измерения. Автором изучены ТПР-спектры  $\text{CO}$ , адсорбированного на кластерах золота с эффективным размером  $3 \text{ нм}$  на необлученной и облученной пленке  $\text{LiF}$  системы  $\text{Au/LiF/Mo(110)}$ . Полученные спектры сравниваются с термодесорбционным спектром  $\text{CO}_2$  на поверхности  $\text{Au/TiO}_2$ . Из сравнения автор делает вывод, что  $\text{CO}_2$  удерживается на поверхности  $\text{Au/TiO}_2$  прочнее, чем на поверхности  $\text{Au/(LiF-F)}$ . Очевидное различие заключается в том, что для  $\text{Au/TiO}_2$  температура десорбции  $\text{CO}_2$  повышается на  $23 \text{ К}$ . Сопоставление полученных результатов с ИК-спектром  $(\text{CO} + \text{O}_2)/\text{Au/(LiF-F)}$  доказывает сделанное выше предположение о том, что полоса при  $2225 \text{ см}^{-1}$  соответствует некоему комплексу, образуемому уже при  $95 \text{ К}$ .

Тот факт, что для системы  $\text{Au}$  на свеженапыленной пленке  $\text{LiF}$  не удалось зарегистрировать термодесорбционный сигнал  $\text{CO}_2$ , говорит в пользу того, что F-центры играют ключевую роль в процессе окисления  $\text{CO}$  на поверхности систем  $\text{Au/LiF /Mo(110)}$ . Важная роль F-центров подтверждается и наличием в ТПР-спектре  $\text{CO}$  низкоинтенсивного пика при  $178 \text{ К}$  несмотря на то, что в соответствующих ИК-спектрах наблюдаются довольно интенсивные полосы поглощения при  $2120, 2150$  и  $2175 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, можно считать, что молекулы  $\text{CO}$ , адсорбированные на поверхности кластеров золота, нанесенных на

необлученную поверхность LiF, при нагреве мигрируют к центрам Au-F, где и происходит их окисление.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.**

Основные научные положения и выводы носят обоснованный характер. Обоснованность основных положений диссертации Хубежова Сослана Арсеновича подтверждается выбором актуальной проблематики, формулировкой основных целей и задач исследования, концепцией и логикой исследования. По формулировке автора, цель диссертационного исследования «установление закономерностей формирования и свойств систем, образующихся при нанесении наноразмерных кластеров и тонких пленок металлов – Ti, Cr, Fe, Ni, Cu – на поверхность оксидов магния и алюминия, Au и Ag – на поверхность оксидов титана и молибдена, а также процессов адсорбции и взаимодействия на поверхности формируемых металлооксидных систем молекул кислорода, оксидов углерода (CO, CO<sub>2</sub>) и воды».

Достижение цели потребовало от автора проведения комплексного исследования по нескольким важным экспериментальным направлениям, которые представлены им в диссертационной работе.

Методологической основой диссертации является то, что в диссертации исследуются металлооксидные системы, образованные формированием наноразмерных кластеров и тонких пленок металлов на поверхности оксидов металлов. Это обусловлено тем, что изучение таких систем, свойства которых определяются особыми свойствами нанесенного на оксид металлического нанокластера, с одной стороны, и свойствами границы раздела металл/оксид – с другой, позволяет установить новые фундаментальные закономерности в физике конденсированного состояния и низкоразмерных систем с другой стороны изучение этих систем представляет и прикладной интерес.



Таким образом, эти исследования являются актуальными, так как изучаются не достаточно хорошо изученные физические свойства металлооксидных систем, касающиеся влияния особенностей электронного строения компонент системы на свойства системы в целом, взаимосвязи её структуры и морфологии, а также стехиометрии оксида, с адсорбционными и каталитическими свойствами в случае, когда металлооксидная систему используют в качестве подложки адсорбента.

Достоверность положений, выносимых на защиту, обусловлена:

- изучением и использованием научной литературы, монографий и аналитических материалов отечественных и зарубежных авторов;
- использованием современной экспериментальной базы для исследования различных эффектов.

Таким образом выводы сделанные в диссертации достоверны и имеют практическое приложение. Автор использовал определенное количество отечественных и зарубежных научных источников (118), общий объем работы составил 115 страниц

#### **Достоверность и новизна**

Научная новизна работы заключается в том, что впервые с использованием комплекса взаимодополняющих *in-situ* и *ex-situ* методов анализа поверхности показано следующее:

- 1) тонкие пленки оксидов алюминия, титана, молибдена, сформированные на поверхности металлов, обладают высокой степенью структурного и стехиометрического совершенства, проявляя электронные и адсорбционные свойства, присущие соответствующим массивным оксидам, начиная с толщины порядка одного нанометра;
- 2) анионные вакансии поверхности – F-центры – являются преимущественными центрами конденсации наноразмерных кластеров металлов и определяют их электронные и адсорбционные свойства,

повышающие каталитическую активность соответствующей системы металл/оксид;

3) при адсорбции атомов исследованных металлов на поверхности оксидов алюминия, титана, молибдена происходит существенный перенос заряда от атома металла к оксиду;

4) реализуемое при этом электронное состояние металла, а также особенности соответствующей границы раздела металл/оксид играют определяющую роль в процессах адсорбции и превращения молекул оксидов углерода и кислорода.

Основная часть полученных в диссертационной работе экспериментальных результатов не вызывает сомнения. Воспроизводимость экспериментальных результатов, их совпадение с результатами отдельных исследований других авторов говорит в пользу достоверности многих результатов.

**Теоретическая и практическая значимость работы/** Полученные результаты по формированию неоднородных металлооксидных наноструктур могут найти применение при создании элементной базы устройств квантовой, микро- и наноэлектроники, новых композиционных материалов, гетерогенных катализаторов, устройств хемосенсорики, преобразователей солнечной энергии и др.

Между тем, к содержанию диссертации и автореферата имеются замечания.

**Общие замечания, вопросы и пожелания по диссертационной работе:**

1. Не убедительно утверждение, что наблюдаемая в инфракрасном спектре углерода, адсорбированного на поверхность системы CO/Au/LiF/Mo(110), сформированной после воздействия электронного пучка на пленку LiF, компонента при значении  $2100 \text{ см}^{-1}$  связана с тем, что сформированный вблизи F-центра кластер золота приобретает эффективный отрицательный заряд.



2. Теоретически и экспериментально необоснованно утверждение, что полоса поглощения при  $2225 \text{ см}^{-1}$  появляющаяся при экспозиция молекул CO на поверхности системы, включающей кластеры Au на облученной поверхности LiF, в атмосфере молекулярного кислорода при парциальном давлении  $10^{-7}$  Торр, связана с формированием некоего адсорбционного комплекса.

3. Необоснованно утверждение, что формирование такого адсорбционного комплекса связано с локальным электронным зарядом F-центра на поверхности LiF.

4. Указаны возможные области применения полученных экспериментальных результатов, но нет результатов их внедрения в практику.

#### **По тексту изложения диссертации и автореферата:**

1. Неправильно обозначена система (системы Au/LiF/Mo(110), стр.20 автореферат, стр.95 диссертация).

2. Есть опечатки при обозначении индексов (линия 2100-1, стр.93)

#### **Заключение.**

Диссертационная работа по совокупности проведенных исследований вносит весомый вклад в развитие физики конденсированного состояния, работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров. В работе содержится решение задач, имеющие значение для развития физики конденсированного состояния.

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследования специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, а полученные научные результаты соответствуют пункту 1, паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Таким образом, диссертационная работа на тему «Адсорбция и взаимодействие молекул кислорода и оксида углерода на поверхности металл-металлооксидных систем» по объему, научной и практической значимости полученных результатов отвечает критериям указанным в п. 9-14

Положения о присуждении ученых степеней (Утвержденное постановлением правительства РФ от 24.09.2013), а ее автор Хубежов Сослан Арсенович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Официальный оппонент:

Магомадов Рукман Масудович,

доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Общая физика» ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет».

Адрес: 364024. Российская федерация. Чеченская республика, г. Грозный, ул.А. Шерипова 32. ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет».

E-mail: Rukman20031@yandex.ru

Место работы: ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет».

Должность: профессор кафедры «Общая физика»

Подпись

