

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной и
исследовательской деятельности
ФГАОУ ВО



«Южный федеральный университет»
доктор химических наук

_____ А. В. Метелица

10 _____ 2018 г.

О Т З Ы В

ведущей организации – федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Южный федеральный университет" на диссертационную работу Хубежова Сослана Арсеновича «Адсорбция и взаимодействие молекул кислорода и оксида углерода на поверхности металлметаллооксидных систем», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Металлооксидные системы, образованные формированием наноразмерных кластеров и тонких пленок металлов на поверхности оксидов являются неоднородными структурами. Разная физико-химической природа материалов на границе раздела металл/оксид и наноразмерная структура пленок обуславливает новые физические свойства таких систем. Несмотря на большое количество исследований в этом направлении, невыясненными остаются вопросы влияния электронного строения отдельных низкоразмерных компонент на свойства металлооксидной системы в целом, а также взаимосвязи структуры, морфологии, и стехиометрии оксида с адсорбционными и каталитическими свойствами.

Металлооксидные структуры используются при создании элементов устройств микро- и нанoeлектроники, оптических и фотонных

преобразователей, устройств хемосенсорики, а также находят применение как композиционные металлокерамические наноматериалы и гетерогенные катализаторы. В связи с этим, тема диссертационной работы, направленной на исследование поверхностных явлений в металлооксидных системах является **актуальной и имеет прикладное значение.**

Цель диссертационного исследования – установление закономерностей формирования и свойств металлооксидных 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 исследования процессов адсорбции и взаимодействия на поверхности формируемых металлооксидных систем молекул кислорода, оксидов углерода и воды.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, включающего в себя 118 наименований. Объем работы составляет 115 страниц текста, в том числе 50 рисунков и 4 таблицы.

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 представлены современное состояние и основные нерешённые проблемы исследования металлооксидных систем. Описаны механизмы взаимодействия частиц при адсорбции с дальнейшим формированием тонких пленок. Установлено, что рост тонких пленок существенно зависит от стехиометрии подложки и природы осаждаемого вещества. В силу разных условий смачиваемости и образования межфазных границ выделены отдельно группа щелочных металлов и группа переходных и благородных металлов, различающихся положением в периодической системе и, как следствие, электронной конфигурацией элементов.

Рассмотрены и проанализированы известные механизмы адсорбции, адгезии и смачивания в одно- или двухкомпонентных системах. Указано, что

для описания взаимодействия многокомпонентных частиц с поверхностями сложной стехиометрии необходимы исследования свойств адсорбционных систем, состоящих из компонент различной физико-химической природы.

Во второй главе приведены описания и характеристики используемого исследовательского оборудования, а также методы получения и подготовки образцов TiO_2 и MoO_3 . Экспериментальные исследования осуществлялись в двумя методами – *in-situ* и *ex-situ*. Первый метод (в условиях сверхвысокого вакуума) обеспечивает возможность формирования модельных образцов и исследование их свойств непосредственно в камере анализа, исключая неконтролируемое влияние внешней среды. Второй метод (в условиях низкого вакуума или внешней среды) позволяет формировать и исследовать свойства систем в условиях, близких к реальным, что важно для возможного практического применения полученных образцов тонких пленок. Совместный анализ результатов *in-situ* и *ex-situ* исследований позволяет получить комплексную картину протекающих явлений на поверхности тонких пленок, кластеров и наноматериалов, что представляет особый интерес для практического применения.

В третьей главе описываются свойства полученных металлооксидных систем, обусловленные структурными особенностями для систем адсорбат-подложка. Установлено, что на межфазовой границе раздела для системы Ag/TiO_x происходит существенная трансформация химического состояния как атомов серебра, так составляющих оксида титана, несмотря на невысокую активность серебра и оксида титана, взятых порознь. По мнению автора, причиной синергетического эффекта являются процессы трансформации электронного состояния атомов непосредственно на границе раздела сред. Полученные различия в поведении металлооксидных систем на TiO_2 и MoO_3 связаны с разными степени наполненности d-орбиталей. Установлено, что при низких покрытиях (< 0,15 монослоя) адсорбированные слои, на поверхности кристалла металла и оксидной подложки имеют существенно разные свойства, что обусловлено различной природой взаимодействия на границе раздела

адсорбат-подложка. При больших покрытиях или при покрытии, превышающем монослойное, свойства пленки на поверхности металла и оксида практически идентичны.

В четвертой главе представлены результаты исследования процессов адсорбции и взаимодействия ряда простых молекул на поверхности металлооксидных систем. Установлено, что межфазная граница раздела металл/оксид является наиболее активной областью взаимодействия и преобразования молекул оксидов углерода и кислорода в диоксид углерода. При этом наибольшую активность проявляют системы, в состав которых входят нестехиометрические оксиды, что объясняется тем, что анионные вакансии (F-центры), являющиеся основными центрами нуклеации адсорбируемых кластеров металлов, меняют их электронное состояние и границы раздела металл/оксид, повышая тем самым их реакционную способность. Таким образом поверхность адсорбента выступает как катализатор тех или иных молекулярных превращений. Выявлено, что при воздействии на металлооксидные системы фотонами ультрафиолетовой области спектра повышается каталитическая активность поверхности за счет появления новых типов взаимодействий между адсорбированными на поверхности молекулами CO, CO₂, O₂ с образованием новых соединений. Установлено, что основной причиной таких превращений является фотоиндуцированное возбуждение валентных переходов адсорбированных молекул и генерация носителей заряда подложки. Наиболее активными реакционными центрами выступают дефекты поверхности оксидов и межфазные границы раздела металл/оксид.

В заключении приведены полученные в работе результаты, сформулированы выводы. Основные результаты диссертационного исследования отражены в научных публикациях автора.

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

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Научная и практическая значимость работы заключается в полученных новых результатах, которые применимы при разработках новых материалов в области микро- и нанoeлектроники, а именно:

- установлено, что тонкие пленки оксидов алюминия, титана, молибдена и фторида лития толщиной не менее 1 нм, сформированные на поверхности металлических подложек и обладающие высокой степенью структурного и стехиометрического совершенства, имеют электронные и адсорбционные свойства, близкие свойствам соответствующих массивных оксидов.

- доказано, что основными центрами конденсации наноразмерных кластеров металлов являются анионные вакансии поверхности (F-центры), которые определяют их электронные и адсорбционные свойства, повышающие каталитическую активность соответствующей системы металл/оксид;

- выявлен перенос заряда от атома металла к оксиду при адсорбции атомов металлов на поверхности оксидов алюминия, титана, молибдена;

- показано, что процессы адсорбции и превращения молекул оксидов углерода, кислорода и воды определяются электронным состоянием металла, а также особенности соответствующей границы раздела металл/оксид.

Рекомендуем использовать результаты и выводы диссертации при разработке элементной базы устройств квантовой, микро- и нанoeлектроники, новых композиционных материалов, гетерогенных катализаторов, устройств хемосенсорики, преобразователей солнечной энергии и др., а также при создании учебных материалов для студентов и аспирантов, изучающих соответствующие спецкурсы.

Достоверность результатов определяется применением современных высокоточных методов: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифрактометрии, электронная Оже-спектроскопии, инфракрасной Фурье-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, методик для измерения работы выхода, а также хорошим совпадением отдельных результатов измерений с известными данными.

Научная новизна работы заключается в том, что, впервые, методами in-

situ и ex-situ анализа исследованы механизмы формирования и свойства пленок и кристаллов оксида титана, молибдена, алюминия; влияние F-центров на свойства нанесенных кластеров металлов и адсорбированных молекул оксида углерода и кислорода; свойства систем, образующихся при адсорбции атомов металлов, их пленок и кластеров – Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Au, Ag - на поверхности оксидов магния, алюминия, титана, молибдена; процессы адсорбции и взаимодействия молекул кислорода, оксидов углерода и воды на поверхности металлооксидных систем

По диссертационной работе имеются отдельные **замечания:**

1. В главе 3 диссертации исследованы металлооксидные системы, включающие тонкие пленки оксидов алюминия, титана, молибдена и фторида лития, обладающие высокой степенью структурного и стехиометрического совершенства. Известно, что свойства этих материалов чрезвычайно чувствительны к нарушению их стехиометрии, в особенности, в виде тонких пленок. Каким образом контролировалась стехиометрия получаемых слоев указанных оксидов?

2. На рис. 3.2 и 3.4 диссертации представлены представлены РФЭ профили исследуемых при ионном травлении металл-металлооксидных систем. Однако на рисунках не указано соответствие конкретного РФЭ профиля толщине металла.

3. При воздействии на металлооксидные системы фотонами (глава 4), повышается каталитическая активность поверхности за счет появления новых типов взаимодействий между адсорбированными на поверхности молекулами CO, CO₂, O₂ с образованием новых соединений. Как учитывалось то, что на поверхности может происходить не только окисление, но и диссоциация молекул?

4. Выводы, сделанные в главах 3 и 4, в достаточной степени обоснованы, но являются следствием исследований различных металл-металлооксидных систем. Можно ли их обобщить на все типы таких систем?

5. В тексте диссертации имеются отдельные опечатки, неточности и

стилистические погрешности.

Публикации по диссертации. Результаты исследований прошли апробацию на международных и общероссийских конференциях. Содержание диссертации в полной мере отражено в периодической печати в более чем 30-ти публикациях. Из них четыре статьи опубликованы в журналах из списка, рекомендуемого ВАК, 11 публикаций в материалах международных конференций и журналах, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science, 5 докладов представлено на Всероссийских научно-практических конференциях. Получено 2 патента РФ.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. Работа написана технически грамотным языком и хорошо оформлена.

Заключение

В целом, несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа выполнена на высоком научном и методологическом уровне, является законченным 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 «Адсорбция и взаимодействие молекул кислорода и оксида углерода на поверхности металлметаллооксидных систем» соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Хубежов Сослан Арсенович, **заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.**

Отзыв подготовлен д. ф.-м. н. (25.00.30 «Метеорология, климатология, агрометеорология») заведующим кафедрой высшей математики Института компьютерных технологий и информационной безопасности (ИКТИБ) Куповых Геннадием Владимировичем (почтовый адрес: г. Таганрог, пер. Некрасовский 44, ГСП 17А, 347928, e-mail: kupovykh@sfnedu.ru, тел.: 8(8634) 371636) и д.т.н. (05.27.01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро

- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах), профессором кафедры техносферной безопасности и химии, директором НОЦ «Микросистемной техники и мультисенсорных мониторинговых систем» Института нанотехнологий, электроники и приборостроения (ИНЭП) ЮФУ Петровым Виктором Владимировичем (почтовый адрес: г.Таганрог, Ростовская обл. ул. Чехова, 2, комн.212, 347928, e-mail: vvpetrov@sfedu.ru , тел. 8(8634)371624).

Отзыв обсужден и утвержден на объединенном научном семинаре кафедры высшей математики ИКТИБ и НОЦ «Микросистемной техники и мультисенсорных мониторинговых систем» ИНЭП ЮФУ (протокол № 3 от 24.10.2018 г.).

Заведующий кафедрой
высшей математики ИКТИБ ЮФУ,
доктор физико-математических наук,
профессор, руководитель семинара

Куповых Геннадий Владимирович

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись

Куповых Г.В.

ЗАВЕРЯЮ:

Специалист по работе с персоналом
I категории

Острейко В.А.



29 октября 2018 г.