

## ОТЗЫВ

официального оппонента на кандидатскую диссертацию

**Чумакова Ратибора Григорьевича**

**«Адсорбция и самоорганизация полярных молекул  $C_{60}F_{18}$  на металлических поверхностях»,**

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

Последние десять лет мир переживает бум развития органической электроники, которая постепенно начинает отыгрывать первые рубежи у классической кремниевой электроники. Проблема встраивания органических элементов в современную полупроводниковую технологию требует решения вопроса о взаимодействии органических молекул с металлическими электродами, при этом контролируемое управление свойствами интерфейса металл-молекула является принципиальной задачей на пути создания и развития этого нового направления в индустрии микроэлектроники. В связи с этим, тема диссертационной работы Р.Г. Чумакова, посвященной исследованию особенностей процессов самоорганизации молекул, обладающих большим дипольным моментом, их адсорбции и хемосорбции на различных металлических поверхностях, представляется важной и актуальной.

Структурно диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 123 наименования. Общий объем диссертации составляет 115 страниц.

**Первая глава** работы является обзором литературы, в ней проанализировано существующее в настоящее время описание взаимодействия органических молекул с металлическими подложками. Отдельное внимание уделено структуре и свойствам молекулы фторида фуллерена  $C_{60}F_{18}$ , обладающей

значительным дипольным моментом  $\sim 10\text{Д}$ . В данной главе детально рассмотрено, имеющееся в литературных источниках, теоретическое описание взаимодействия дипольных молекул с металлическими поверхностями. Рассмотрены типы взаимодействия, влияние деполяризации, а также недостатки и ограничения существующих теоретических моделей.

Во второй главе описаны экспериментальные методики и используемые в работе экспериментальные установки. Для исследования электронной структуры и особенностей поведения высоко дипольных молекул на металлических поверхностях использовались соответствующие поверхностно-чувствительные экспериментальные методики: сканирующая туннельная микро- и спектроскопия (STM, STS), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), а также ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS).

Обсуждение результатов экспериментов, полученных с помощью различных экспериментальных методик представлено **в третьей главе**. В первой части главы анализируются результаты исследования адсорбции и самоорганизации молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на поверхности монокристалла золота Au(111) как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого гелия. Сделаны выводы о возможных ориентациях молекул на подложке, а также о самоорганизации дипольных молекул в упорядоченные плотноупакованные островковые структуры.

Анализ механизма адсорбции полярных молекул на поверхностях монокристаллов золота Au(111) и никеля Ni(100) представлен во второй части третьей главы. По данным РФЭС сделаны выводы влияния химического взаимодействия с подложкой на электронную структуру интерфейса, а также с помощью соответствующих теоретических моделей рассчитаны энергии взаимодействия и изменения длин связей в результате адсорбции молекул. Далее обсуждены результаты исследования ориентации молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$  на подложке с помощью анализа тонкой структуры NEXAFS-спектров и сделаны выводы об ориентации молекулы с дипольным моментом ортогонально поверхности.

Среди наиболее важных результатов работы считаю необходимым отметить наблюдение и описание поведения молекул, обладающих высоким дипольным моментом, на начальных стадиях адсорбции на поверхности подложки. Большинство свойств интерфейсов определяется именно первым слоем молекул, который играет ключевую роль в формировании всей структуры и задает распределение электронных уровней системы на границе раздела металл-молекула. В диссертационной работе с помощью современных экспериментальных методов установлено поведение на подложках как отдельных молекул  $C_{60}F_{18}$  (ориентация относительно подложки и способы адсорбции), так и образовавшихся структур (самоорганизация и образование связей с поверхностью). Значительная часть представленных экспериментальных результатов получена впервые, их объяснение и соответствующее моделирование с использованием теории функционала плотности является оригинальным, что отражает достаточно высокую степень **научной новизны** данной работы.

Важнейшим практическим результатом работы является получение обширной информации о формировании металл-органического интерфейса из молекул, обладающих высоким дипольным моментом, что позволит формировать электронные устройства с перестройкой локальной электронной структуры. Эти результаты отражают высокую **практическую значимость** работы для создания новых устройств, совместимых с полупроводниковой микроэлектроникой.

**Достоверность** изложенных результатов и выводов подтверждается применением современных эффективных методов измерений, а также соответствием полученных экспериментальных результатов теоретическим расчетам и результатам других авторов.

Вместе с тем, диссертационная работа не свободна от **недостатков**:

1. Из приведенных на Рис. 3.1.2. СТМ изображений и спектров проводимости молекул  $C_{60}F_{18}$  автор делает ряд выводов о зависимости энергетической щели между ВЗМО и НВМО орбиталями от ориентации молекулы относительно подложки, однако, остается неясным, по каким

характерным особенностям спектров и с какой точностью он определяет положение этих орбиталей.

2. На стр. 65 приведена оценка степени покрытия поверхности подложки из золота молекулами  $C_{60}F_{18}$  после напыления из ячейки Кнудсена (около 75%). Непонятно, как эта оценка получена из анализа обзорного фотоэлектронного спектра, приведенного на Рис. 3.1.7?


3. Из Рис. 3.1.10, на котором показан фотоэлектронный спектр вблизи низкоэнергетической отсечки чистой поверхности Au(111) и субмонослойной пленки  $C_{60}F_{18}/Au(111)$ , автор делает оценку работы выхода Au(111) в 5.6 эВ и ее увеличение на 0.35 эВ после напыления пленки фторида фуллерена. При этом автор не считает нужным объяснить, как проведена оценка, или хотя-бы отметить на графиках характерные точки, по которым он фиксирует указанные значения работы выхода, оставляя читателя в недоумении.

4. В разделе 3.2.2.1, автор описывает процесс модификации состояния пленки  $C_{60}F_{18}$  на поверхности после осаждения, трансформации и отжига на основе анализа фотоэлектронных спектров, приведенных на Рис. 3.1.11 и 3.1.12. Из сравнения спектров пленок со спектрами исходного порошка  $C_{60}F_{18}$ , автор делает утверждение о том, что свежесаженная пленка является непрерывной диэлектрической пленкой молекул  $C_{60}F_{18}$  (стр. 72) и утверждение о химической стабильности молекул в процессе трансформации (стр. 73), однако спектры исходного порошка  $C_{60}F_{18}$  на указанных рисунках не приведены.

5. В тексте нет ссылок на статьи, где опубликованы результаты диссертации, а в списке литературы отсутствуют публикации автора.

Указанные недостатки не снижают значимость представленной диссертации. Автореферат диссертации в полной мере соответствует ее содержанию. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в российских и международных журналах. Работа базируется на достаточном количестве примеров, и проведена на высоком научном уровне.

По актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов, по обоснованности и достоверности научных положений, считаю, что диссертационная работа Чумакова Ратибора Григорьевича «Адсорбция и самоорганизация полярных молекул  $C_{60}F_{18}$  на металлических поверхностях» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Диссертационная работа представляет собой законченную научно-квалификационную работу и соответствует критериям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор Чумаков Р.Г. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент  Менушенков Алексей Павлович

доктор физико-математических наук, профессор,  
и.о. заведующего кафедрой физики твердого тела и наносистем,  
Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

Диссертация защищена по специальности  
01.04.07- физика конденсированного состояния

г. Москва, Каширское шоссе, 31

e-mail: [armenushenkov@mephi.ru](mailto:armenushenkov@mephi.ru)

тел. +7 (495) 788 56 99, доб. 9020

01.11.2018



Подпись удостоверяю  
Заместитель начальника отдела  
документационного обеспечения  
НИИУ МИФИ  
А.А. Абатурова