

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации **АНДРЮШЕЧКИНА Бориса Владимировича**  
на тему: “Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами”, представленной на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук по специальности  
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

- Современный этап развития электроники требует разработки технологий создания твердотельных структур нанометрового (и даже атомного!) масштаба и проведения исследований их свойств на таком же уровне. Важную роль для решения возникающих при этом задач могут играть методы исследования поверхности с предельным пространственным разрешением, в частности, сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), позволяющие детально исследовать структурные фазовые переходы на поверхности твердых тел. Диссертационная работа Б.В. Андрюшечкина посвящена детальному изучению механизма структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях галогенов на поверхности металлов при их латеральном сжатии в условиях сверхвысокого вакуума. Такие исследования безусловно актуальны для решения фундаментальных проблем физики наноструктур и гетерогенного катализа, так как несут ценную информацию о локальных взаимодействиях, электронных свойствах двумерных структур, механизмах гетерогенного катализа и являются новым направлением в атомно-масштабной физике поверхности твердого тела. Более того, подобные работы важны и для решения многих прикладных задач, так как имеют прямое отношение к разработке перспективных нанотехнологий, новым методам синтеза функциональных элементов, получению квантовых наноструктур и созданию на их основе эффективных катализаторов нового поколения.

Для установления механизма структурных фазовых переходов в пленках галогенов с различными радиусами Ван-дер-Ваальса (Cl, I) на поверхности ГЦК металлов с разными постоянными решетки (Ag, Cu, Au) диссертантом использованы как традиционные методы – электронная оже-спектроскопия, дифракция медленных электронов, термодесорбционная масс-спектроскопия, так и СТМ в условиях сверхвысокого вакуума, а также DFT расчеты методом функционала плотности. В результате на примере адсорбции хлора на поверхности Ag(111) показано, что механизм сжатия соразмерной решетки ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°, т.е. переход соразмерная-несоразмерная фаза, включает в себя формирование краудионов и их конденсацию в сверхплотные линейные доменные стенки. В то же время на грани (100) ГЦК металла сжатие соразмерной решетки галогенов происходит только при заметном превышении межатомного расстояния в исход-

ной соразмерной структуре над диаметром Ван-дер-Ваальса (система I/Cu(001)). В этом случае сжатие происходит за счет серии фазовых переходов 1-го и 2-го рода, включая двумерное плавление.

Автором серий экспериментов убедительно доказано, что на грани Ag(111) после насыщения хемосорбированного слоя происходит реконструкция и формирование фазы (3×3) в виде массива антифазных доменов размером 15÷30 Å и разработана теоретическая модель этой реконструкции.

В итоге диссертантом установлено, что структуры, формируемые адатомами галогенов на поверхности ГЦК металлов при субмонослойных покрытиях, обусловлены непрямыми взаимодействиями атомов через подложку. Автором также показано, что после формирования хемосорбированного слоя галогенов, для ряда систем (Cl/Ag(111), Cl/Au(111), I/Cu(111), I/Ag(111), I/Ag(100)) на поверхности происходит формирование галогенидов, структура и стехиометрия которых отличается от соответствующих объемных соединений.

При этом важно отметить, что основные экспериментальные результаты получены автором на отечественном СТМ оборудовании (в частности, GPI-300), в разработке и изготовлении которого он принимал личное участие.

В автореферате четко показана научная новизна, обоснованность и значимость полученных результатов, которые прошли всю необходимую апробацию: неоднократно докладывались на многочисленных Международных и Всероссийских научных конференциях, симпозиумах и школах-семинарах, опубликованы в многочисленных высокорейтинговых журналах, в том числе включенных в обязательный перечень ВАК, хорошо известны и одобрены научной общественностью. В кругах специалистов Б.В. Андрюшечкин давно и хорошо известен как эксперт в области физики наноразмерных структур.

Из автореферата диссертации следует, что уровень проведенных автором исследований, их научная и практическая значимость полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям (в частности, полностью отвечают требованиям пп. 9-11, 13, 14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а сам Борис Владимирович Андрюшечкин, несомненно, заслуживает присуждения ему искомой учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Содержание автореферата диссертации соответствует указанной специальности.

Заведующий кафедрой физической электроники и нанофизики  
Башкирского государственного университета,

доктор физ.-мат. наук, профессор



БАХТИЗИН Рауф Загидович

6 сентября 2019 года

***Я согласен на обработку персональных данных.***

Почтовый адрес: 450076, РФ, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки  
Валиди, д. 32А, Башкирский государственный университет.

Телефоны: +7 (347) 229-96-47 (раб.); +7 (917) 410-98-71 (моб.).

Факс: +7 (347) 273-65-74; E-mail: raouf@bsunet.ru



## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Андрюшечкина Бориса Владимировича** «Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Андрюшечкина Б.В. посвящена изучению механизма структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях галогенов на поверхности г.ц.к. металлов при их латеральном сжатии в условиях сверхвысокого вакуума. Решаемые в диссертации задачи, среди которых: 1) установление детальной атомной структуры всех поверхностных фаз, формируемых на поверхности металлов при адсорбции галогенов до, во время и после структурного перехода, а также особенностей их формирования в зависимости от температуры адсорбции, 2) установление особенностей фазовых переходов в адсорбированных слоях галогенов на поверхности металлов в зависимости от симметрии и размера решетки подложки, а также от температуры, 3) установление природы взаимодействия между атомами галогенов, адсорбированными на поверхности г.ц.к. металлов, являются актуальными как с фундаментальной (понимание адсорбции атомов на поверхности металлов, механизмов роста тонких пленок и островков различной размерности), так и с прикладной точек зрения (создание новых функциональных материалов, в том числе – катализаторов, с требуемыми характеристиками).

Автором выполнен большой объем экспериментальных и теоретических исследований, на основе которых получены новые, важные результаты, среди которых следует выделить выводы о характере сжатия решетки в зависимости от места адсорбции галогенов, результаты исследования поверхностных галогенидов – кластеров и тонких пленок. Хочется отметить эффективность примененного автором подхода, состоящего в комбинации сканирующей туннельной микроскопии и расчетов методом теории функционала плотности (ТФП), к исследованию адсорбции галогенов на поверхности металлов и идентификации всех формируемых поверхностных фаз. Достоверность полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений.

В то же время, можно отметить следующие замечания:

1) в автореферате диссертации отсутствует описание хотя бы основных моментов ТФП расчетов – информации, важной для понимания правильности выполненного сопоставления экспериментальных данных и предлагаемых атомных структур. В частности, важным фактором при ТФП расчетах несоразмерных структур на поверхности является размер выбранной ячейки, который, в идеале, должен быть кратен как размеру ячейки кристалла подложки, так и адсорбанта. Важно было бы указать также использованный обменный функционал, поскольку функционалы LDA или PBE известны своим переоцениванием или недооцениванием получаемых межатомных расстояний;

2) при сопоставлении экспериментальных STM изображений с моделями атомных структур желательным было бы выполнить ТФП-расчет STM изображений с учетом приложенной разности потенциалов и сравнивать уже их с экспериментом. Такой расчет не требует существенных затрат машинного времени, но может указать на детали атомной структуры, такие как глубина залегания атомов адсорбатов и рельеф поверхности.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки представленной диссертационной работы. Диссертация Андрюшечкина Бориса Владимировича «Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами» представляет собой завершённое исследование, выполненное на высоком научном уровне. Представленные в диссертационной работе результаты экспериментальных и теоретических исследований, уровень и количество научных публикаций, докладов на конференциях безусловно соответствуют требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

«7» октября 2019 г.

*Согласен на обработку моих персональных данных*

Бугаев Лусеген Арменакович

Зав. кафедрой теоретической  
и вычислительной физики  
физического факультета  
Южного федерального университета,  
доктор физ.-мат. наук  
(специальность 01.04.07 – Физика  
конденсированного состояния),  
профессор.  
Адрес: Ул. Зорге, 5, Ростов-на-Дону  
тел.: +7(988)5447752

[bugaev@sfedu.ru](mailto:bugaev@sfedu.ru)

Подпись Бугаева Л.А. удостоверяю



*Бугаев Л.А.*  
*07.10.2019г.*

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Андрюшечкина Бориса Владимировича «Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Исследования процессов, протекающих на поверхности твердого тела, вызывают устойчивый интерес не только с практической точки зрения (формирование эпитаксиальных слоев и наноструктур для нужд электронной промышленности), но и как фундаментальная научная проблема. Структуры пониженной размерности (2D) могут иметь особенности электронной структуры, транспортные свойства и т.п., отличные от объемных (3D) аналогов, а многие физические процессы в двумерных системах, в частности особенности протекания фазовых переходов, отличаются от трехмерных случаев. В связи с этим работа Андрюшечкина Б. В., которая посвящена исследованиям механизмов структурных фазовых переходов в двумерных системах на примере системы «галоген/металл», является, несомненно, актуальной.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований с использованием сканирующей туннельной микроскопии и некоторых вспомогательных методов, а также теоретические расчеты методом функционала плотности. Обнаружен и исследован широкий спектр адсорбированных фаз галогенов на различных гранях различных г.ц.к. металлов, включая новый класс специфических поверхностных соединений – поверхностных галогенидов.

К наиболее значимым результатам работы следует отнести полученные новые знания о закономерностях и механизмах фазовых переходов в слоях адсорбированных галогенов, а также установление природы взаимодействия между атомами галогенов на поверхностях г.ц.к. металлов. Особый интерес представляют обнаруженные и обоснованные механизмы фазовых переходов посредством формирования и увеличения концентрации сверхплотных доменных стенок, зарождающихся за счет конденсации краудионов; объяснение процессов 2D плавления и появления жидкой поверхностной фазы; расшифровка структур и построение атомных моделей для многочисленных объектов пониженной размерности, включая реконструкции, квазимолекулы, кластеры и т.п.

В качестве небольшого замечания хотелось бы отметить, что в автореферате для некоторых систем не приводятся структурные модели, а атомное устройство соответствующих поверхностей обсуждается текстом, что несколько затрудняет анализ работы.

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнений. Использованные и развитые автором подходы и методы соответствуют поставленным задачам. Результаты и выводы физически корректны, прошли необходимую апробацию и достаточно полно представлены в печатных работах



## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Андрюшечкина Бориса Владимировича “Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами”, представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Андрюшечкина Бориса Владимировича посвящена экспериментальным исследованиям фазовых переходов в структурах, представляющих собой адсорбированные атомарные слои галогенов (Cl и I) на поверхности металлов (Ag, Cu, Au). С применением высокоразрешающей туннельной микроскопии в сверхвысоком вакууме автор провел серию экспериментов по наблюдению пространственной трансформации атомарной структуры двумерных слоев галогенов в зависимости от количества осажденного материала и типа подложки. Обнаружен ряд интересных эффектов, связанных с фазовыми переходами из соразмерной в несоразмерную фазу. Все наблюдаемые эффекты объясняются с помощью модельных расчетов методом функционала плотности. Проведенные исследования являются актуальными, а результаты новыми и практически значимыми.

Результаты Андрюшечкина с соавторами хорошо известны как у нас в стране, так и за рубежом. Они опубликованы в реферируемых научных журналах и представлены на большом числе российских и международных конференций высокого уровня.

При этом есть ряд замечаний по автореферату диссертационной работы:

1. В автореферате не объяснено как вычислялась энергия парного взаимодействия Cl на поверхности Au (стр. 10). Кроме того, нет обсуждения эффекта смены знака энергии взаимодействия (рис. 2) и перегиба на зависимости энергии от расстояния между атомами Cl в области 0,6 нм. Механизм упругого взаимодействия атомов через подложку требует пояснений.
2. В автореферате отсутствуют ссылки на работы автора (кроме одного места на стр. 22), что чрезвычайно затрудняет понимание того, насколько полно опубликован каждый из основных результатов работы.

Указанные замечания не изменяют общее положительное впечатление от работы и не снижают значимости полученных результатов.

Представленная диссертационная работа Андрюшечкина Бориса Владимировича соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - “Физика конденсированного состояния”.

В.н.с. Института физики микроструктур РАН

ГСП-105, Нижний Новгород, 603950, Россия

mironov@ipmras.ru

д.ф.-м.н.

В.Л. Миронов

Подпись В.Л.Миронова заверяю

Начальник отдела кадров ИФМ РАН



М.Л.Осипенко