

**Отзыв официального оппонента на диссертацию
Андрюшечкина Бориса Владимировича "Структурные фазовые
переходы на поверхности металлов при взаимодействии с
галогенами"**

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 "Физика конденсированного состояния".

Диссертация Б.В. Андрюшечкина посвящена очень сложному кругу вопросов из мира поверхностных фазовых переходов в металлах. Такого рода проблемы являются много-параметрическими и зависящими не только от физико-химических характеристик состояния исследуемой системы, но также и от окружающей среды и часто от предыстории. На первый взгляд, это далеко выходит за рамки какой-либо одной узкой специализации в физике конденсированных сред. Я считаю, что главным достижением автора диссертации является именно то, что ему удалось из этих фактически плохо определенных проблем ("каши" явлений и наблюдений, как в старых Русских сказках, "пойди туда не знаю куда, найди то не знаю что") выделить и четко сформулировать несколько важных конкретных задач, которые далее изучены современными экспериментальными методами и результаты таких исследований могут быть проанализированы (численно или аналитически) в рамках надежных теоретических моделей. Причем речь идет не просто об абстрактных (академических) проблемах, часто интересных только как упражнение

или иллюстрация используемых методик. Речь идет о задачах, решение которых необходимо для понимания и дальнейшего изучения актуальной и конкретной научной проблемы структурных фазовых переходов на поверхности металлов. И не только этой конкретной задачи. Фактически работы Бориса Владимировича Андриюшечкина представляют собой очень важный шаг вперед в понимании фундаментального вопроса (все еще не до конца изученного, несмотря на недавнюю и вполне заслуженную Нобелевскую премию полученную Кострелицом, Тауллесом и Халдейном) о фазовых переходах в двумерных системах. Так что можно сказать, что выбор теоретика как оппонента к экспериментальной диссертации кажется вполне уместным.

Ключевым моментом для представленной к защите диссертации является исключительно удачный выбор эталонной системы для изучения общих закономерностей структурных фазовых переходов на поверхности. А именно исследованные в диссертации металлы (Ag, Cu, Au) и галогены (Cl, I) позволяют максимально расширить интервал управляющих фазовыми переходами параметров. С другой стороны выбор граней вдоль которых ориентирована поверхность металла позволяет варьировать как симметрию самой поверхности, так и глубину модуляции потенциала взаимодействия галогена с поверхностью. Еще одним достоинством такого выбора эталонной системы является возможность наблюдать многие фазовые переходы не только при низких (гелиевых) температурах. Важно также, что галогены практически не проникают внутрь изучаемого металла. Кроме того, этот пример позволяет из анализа полученных экспериментальных данных изучить адекватность некоторых широко

используемых в литературе физических моделей, и таким образом оценить оптимальные для тех или иных приложений параметры теоретических моделей. На этом пути Б.В.Андрюшечкину удалось поставить и решить по меньшей мере четыре четко сформулированные новые научные проблемы, которые и представлены в четырех результативных главах диссертации.

Введение и первые две главы диссертации, (посвященные литературному обзору и детальному описанию используемых Б.В.Андрюшечкиным экспериментальных и численных методик), хотя и не содержат оригинальных новых результатов, весьма полезны в педагогическом отношении и делают диссертацию Б.В.Андрюшечкина потенциальной заготовкой для будущей монографии или обзора (такого типа подход был правилом для докторских диссертаций в золотые годы Института Теоретической Физики им. Л.Д.Ландау). У меня нет каких-либо существенных замечаний к этим главам, хотя некоторые положения общей теории фазовых переходов сформулированы в литературном обзоре на слегка кустарном уровне (например плавление в двумерных системах может происходить либо по сценарию Березинского - Костерлица- Таулеса, либо фазовым переходом 1-го рода).

Третья глава диссертации является естественным началом общей программы исследований (и в этом смысле можно считать одной из ключевых для всей работы Б.В.Андрюшечкина). В этой главе изучены суб-монослойные (начальные) стадии адсорбции. Фактически в этой главе и содержится то самое know-how диссертанта, которое и позволило ему получить его важнейшие результаты и претендовать на

степень доктора физико-математических наук. Широкий спектр мастерски используемых диссертантом современных экспериментальных методов (например, сканирующая туннельная спектроскопия (СТС), дифракция медленных электронов (ДМЭ), электронная Оже спектроскопия (ЭОС)). Как теоретика мне особенно близка общая идеология используемая Б.В.Андрюшечкиным в его работах, в которых экспериментальные данные используются и анализируются в комбинации с хорошо зарекомендовавшими себя численными методами (например, теория функционала плотности (ТФП)) и дополняются простыми теоретическими аргументами и оценками. Очень интересны и красивы (но получаемые не просто так, а большим трудом) результаты, относящиеся к разрушению начальной реконструкции поверхности (111) золота.

Мне очень понравились все работы диссертанта представленные в этой главе диссертации. До работ Андрюшечкина большинство проблем суб-монослойной адсорбции галогенов на поверхности г.ц.к. металлов оставались по большей части не полностью изученными. Одна из причин такой ситуации состоит в том, что такого рода исследования должны проводиться при низких температурах с использованием низкотемпературного сканирующего туннельного микроскопа. В этой главе Б.В.Андрюшечкин продемонстрировал совершенное и элегантное владение и понимание этой сложной экспериментальной техники. Многие результаты этой главы обобщаются в последующих главах диссертации, позволяя также изучать более тонкие явления. На примере *Cl* диссертанту удалось идентифицировать цепочечные структуры образуемые атомами *Cl* и аккуратно измерить межатомные расстояния в этих цепочечных

структурах. Расстояния оказались аномально малыми 0.38 nm (по сравнению с межатомными расстояниями в типичных двумерных структурах (0.5 nm)). Б.В.Андрюшечкин не ограничился просто таким (вполне нетривиальным) наблюдением, а нашел также и количественное теоретическое объяснение этому наблюдению. Расчет по методу функционала плотности он доказал, что такая структурная аномалия связана с взаимодействием атомов Cl , возникающим за счет деформации решетки металла.

Мои замечания к этой главе - это скорее не замечания, а пожелания на будущее. А именно:

- При малых заполнениях (концентрациях) галогена может быть полезен теоретический анализ, основанный на теории слабых растворов.
- При чтении диссертации (и работ, на которых она основана) создается ощущение общей закономерности появления плотных одномерных цепочек адсорбированных атомов. Если это так, то хотелось бы понять на качественном уровне причины такого универсального поведения. Минимизация соответствующим образом выбранного функционала плотности (как и слова о непрямых взаимодействиях между атомами) подтверждает явление, но не проясняет общие закономерности образования таких цепочек.

В 4-ой главе диссертации представлены результаты исследования фазового перехода соразмерная - несоизмерная фаза в слоях галогенов на различных монокристаллических гранях меди и серебра. Я считаю

эту главу одной из лучших в диссертации. Кроме очень важных и детальных результатов, относящихся к переходу между соизмеримыми и несоизмеримыми структурами, в этой главе открыт новый объект, играющий существенную роль в структурных фазовых переходах на поверхности – двумерный краудион. Одним из важнейших преимуществ и достоинств используемых диссертантом экспериментальных методик является то, что ему удалось не только определить структурные характеристики до и после перехода. Важнейшая и уникальная информация получена также о самом пути перехода (то есть физических изменениях положений атомов и атомных дефектов в реальном пространстве). Очень интересен и важен приведенный в этой главе результат о том, что в зависимости от симметрии поверхности, сценарий фазовых переходов и топология фазовых диаграмм с соизмеримыми и несоизмеримыми структурами может иметь совершенно различный характер. Вошедшие в эту главу работы диссертанта представляют собой также определенный вызов и мотивацию для более детального развития теории таких фазовых переходов. Многие черты обнаруженных Б.В.Андрюшечкиным структур и переходов не имеют до настоящего времени адекватного теоретического описания. Я хочу отметить еще одно фундаментально важное наблюдение, описанное в этой главе. А именно, диссертант показал, что широко используемые в литературе предсказания минимально возможного расстояния между атомами галогена, основанные на величине диаметра Ван-дер-Вальса, оказываются ошибочными. Правильные и согласующиеся с экспериментальными значениями параметры должны быть взяты из

соответствующих данных для твердых галогенов. Все результаты этой главы достоверны и выполнены на хорошем (и главное контролируемом) уровне надежности используемых экспериментальных методов, а также хорошо зарекомендовавших себя теоретических расчетов и оценок.

Я не имею никаких существенных замечаний по этой главе, а мои (как теоретика) пожелания относятся к продолжению работ в данном направлении. Очень бы хотелось понять, имеется ли какая-то топология, связанная с существованием двумерных краудионов? Каковы характеристики ориентационных взаимодействий между этими дефектами? Играет ли какую-либо роль их возможная киральность?

Еще одно естественное обобщение представленных в предыдущих главах результатов, приведено в главе 5. В ней изучены реконструкционные переходы, индуцированные адсорбцией галогенов. Дело в том, что зачастую и без всякой адсорбции структура поверхностного слоя металла оказывается уже реконструированной, то есть отличается от объемной структуры (обычно поверхностная структура является более плотной). Адсорбция может в некоторых случаях снимать эту исходную реконструкцию, в других случаях - усиливать или полностью менять реконструкцию. Детально разобраться в этих запутанных проблемах до систематического изучения, проведенного Б.В.Андрюшечкиным, было невозможно. В результате работ диссертанта стало ясно, что существуют различные типы реконструкции, со своими механизмами и характерными чертами. Более того, Б.В.Андрюшечкин предложил теоретические модели, непротиворечивым образом описывающие тот или иной тип

реконструкции.

Принципиально важны и очень интересны результаты, представленные в главе 6 диссертации. В работах, на основании которых написана эта глава, Б.В. Андрюшечкин изучил поверхностные галогенидные фазы. Фактически им открыты новые химические соединения (молекулы или кластеры), которые существуют только на поверхности металла (и неустойчивы в объеме). Например, квази-молекула $AuCl_2$ или молекулярный кластер Ag_3Cl_7 . Еще более экзотическую поверхностную фазу образует пленка AgI со слоистой структурой типа сэндвича. Весьма неожиданный и далеко не тривиальный результат.

Мои замечания и пожелания к этой главе заключаются в следующем. Хотелось бы видеть более детальное описание новой химии (например характера химических связей) этих поверхностных галогенидов. Мне не очень ясна разница между квази-молекулой и молекулярным кластером? Какой-либо комментарий на эту тему был бы весьма полезен.

И еще одно замечание (отчасти применимое и к другим главам диссертации). Все результаты приведенные в диссертации получены строго (в духе лучших традиций экспериментальной школы ИОФ РАН) и потому они надежные и достоверные. Однако для понимания и дальнейшего использования этих результатов было бы очень полезно хоть иногда приводить какие-либо качественные (эвристические) аргументы или пояснения для найденных эффектов.

Хотя результаты, собранные в этой главе, стоят немного обособленно от остальных глав диссертации, для меня лично они весьма интересны. Дело в том, что очень похожие задачи возникают при анализе коалесценции

островков или включений новой фазы в смектических жидких кристаллах, которыми я сам занимаюсь. Важную роль играет кинетика этих процессов (Френкелевского спекания, переконденсации Лифшица - Слезова или их модификациями). Это мое замечание тоже пожелание к продолжению исследований поверхностных галогенидов. За этим кругом проблем лежит богатая и интересная физика фазовых переходов с конкуренцией и нетривиальным взаимодействием поверхностных и объемных эффектов (очень популярная в последние годы тема работ о топологических изоляторах). Смысл сказанного выше не в том, что что-то неправильно сделано в диссертации. Смысл в том, что начатое исследование интересно и перспективно и потому целесообразно его продолжить.

Резюмируя, у меня нет никаких сомнений, что все основные результаты диссертации новые, оригинальные и правильные. Они своевременно опубликованы и известны специалистам. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 28 научных работах в уважаемых во всех отношениях научных изданиях. Материал диссертации в полной мере изложен в этих статьях. Количество (а главное, качество) публикаций по теме диссертации удовлетворяет необходимым требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Диссертация (и автореферат) правильно отражает все результаты, вынесенные на защиту. Я считаю, что диссертация Бориса Владимировича Андриюшечкина соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, установленным в "Положения о

порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, и по паспорту специальности 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" и по отрасли науки "физико-математические науки а сам Борис Владимирович Андрюшечкин безусловно заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора физико-математических наук.

дфмн, главный научный сотрудник ИТФ им. Л.Д.Ландау,

Е.И.Кац

142432, МО., г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, д. 1-А

Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау Российской академии наук.

Телефон: (+7) 495-702-93-17 ,

E-mail: kats@landau.ac.ru

Подпись Е.И.Каца заверяю,

ученый секретарь ИТФ им. Л.Д.Ландау

С.А. Крашаков

