

УТВЕРЖДАЮ



Директор ИФТТ РАН

д. ф.-м.и. А.А. Левченко

Левченко

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт физики твердого тела Российской академии наук»(ИФТТ РАН)

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

Структура первого атомного слоя адсорбата является определяющей для многих процессов, приводящих к возникновению наноструктур на металлических поверхностях (самоорганизация, эпитаксиальный рост). Крайне важным представляется развитие методик формирования монослоев с заданной атомной структурой и управления превращениями между различными поверхностными фазами на атомном уровне. В этой связи фундаментальные исследования процессов, приводящих к структурным фазовым переходам в адсорбированных слоях на поверхности, являются актуальными.

Двумерные слои благородных газов, преимущественно физсорбированных на металлических подложках, довольно интенсивно исследовались теоретически в конце прошлого века. Экспериментально процессы адсорбции и фазовые переходы в таких 2D системах ранее изучались преимущественно дифракционными методами (дифракция медленных электронов, фотоэлектронная дифракция). Несмотря на большой успех этих исследований и значительное продвижение в понимании механизмов фазовых переходов в адсорбированных низкоразмерных объектах на идеальных низкоиндексных металлических поверхностях, многие вопросы по их локальной атомной структуре оставались открытыми. Детальные исследования структуры и свойств поверхностных фаз с атомным разрешением стали возможны только после разработки методов низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС). Необходимо обратить внимание, что СТМ/СТС-исследования топографии и электронной структуры физсорбированных слоев с атомным разрешением в широком диапазоне температур (включая гелиевые), в некоторой степени, являются искусством.

Основное внимание в диссертационной работе Б. В. Андрюшечкина уделено разработке методики формирования упорядоченных одно- и двумерных структур атомов галогенов на металлических поверхностях и изучению общих закономерностей фазовых переходов в таких низкоразмерных системах. Двумерные структуры, самоорганизующиеся при адсорбции галогенов на низкоиндексных поверхностях монокристаллов золота, серебра и меди, были выбраны в качестве модельных. Такой выбор был обусловлен возможностью проведения большого спектра исследований для поверхностей металлов с различными симметрией и размером элементарной ячейки, в том числе и при температуре окружающей среды. На момент начала представленной работы, системы «галоген-металл» уже изучались некоторыми стандартными методиками (например, дифракционными), позволившими предложить модели некоторых наблюдавшихся в экспериментах поверхностных двумерных структур. Тем не менее, все эти модели не могли считаться подтвержденными без получения прямой информации об атомной структуре поверхности с помощью локальных методик сканирующей зондовой микроскопии. Проблема структурных фазовых переходов в системах «галоген-металл» на момент начала исследований Б. В. Андрюшечкиным также оставалась практически открытой. Несомненно, наряду с применением разнообразных современных методов анализа поверхности, решающим для получения уникальных результатов стало интенсивное использование сканирующей туннельной микроскопии атомного разрешения. Такой новый подход к проблеме адсорбции галогенов на низкоиндексных металлических поверхностях и высокий профессионализм Б. В. Андрюшечкина в СТМ-исследованиях высокого разрешения позволили получить большой объем высококлассных результатов при различных величинах концентраций атомов галогенов на поверхности и добиться понимания природы фазовых переходов в адсорбированных слоях.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 333 страницы машинописного текста, включая 141 рисунок, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 328 наименований, содержащий публикации автора по теме диссертации.

Во введении сформулированы цели и задачи диссертации, обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость выбранной темы, приведены основные положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, публикациях и структуре диссертации.

В первой главе проведен подробный обзор литературы, в котором рассмотрены проблемы фазовых переходов в адсорбированных слоях на упорядоченных поверхностях. Приведено описание специфических особенностей взаимодействия адсорбированных атомов на поверхности твердого тела и рассмотрены возможные общие закономерности фазовых переходов в двумерных системах. Анализ литературных данных позволил сделать вывод, что системы «галоген-металл» являются уникальными модельными объектами для изучения фазовых превращений в монослоях. Описаны главные закономерности формирования структур из галогенов и возможные проблемы,

которые могут возникнуть при изучении атомов галогенов, адсорбированных на металлических поверхностях. На основе анализа опубликованных результатов были сформулированы основные направления исследований диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание экспериментальных образцов и способов их подготовки к измерениям, описание экспериментальных и теоретических методов, примененных для изучения основных характеристик исследуемых объектов. Особое внимание уделено описанию схем экспериментальных установок. Подготовка металлических подложек, адсорбция атомов галогенов на них, а также все экспериментальные исследования атомной структуры адсорбированных слоев осуществлялись *in-situ* в условиях сверхвысокого вакуума. Измерения были выполнены с использованием взаимодополняющих современных методик, предназначенных для изучения поверхностных явлений, - сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Для надежного объяснения экспериментальных данных были выполнены расчеты в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием стандартного программного пакета VASP для большинства наблюдавшихся в работе поверхностных реконструкций.

В третьей главе приводятся результаты изучения первой (субмонослоиной) стадии адсорбции атомов хлора на плотноупакованных поверхностях металлов с гранецентрированной кубической решеткой (Au(111), Ag(111), Cu(111)).

Показано, что адсорбция атомов Cl на поверхности Au(111) и последующее охлаждение образованной системы до 110 К при низкой степени покрытия вызывает сначала образование цепочечных структур, а затем упорядоченной нанопористой структуры из адсорбированных атомов. Теоретические расчеты и результаты экспериментов позволили выяснить, что в этой системе формирование структур на поверхности Au(111) вызвано непрямым упругим взаимодействием через искажение решетки атомов подложки. Это взаимодействие приводит к формированию цепочек атомов хлора с необычно-малым межатомным расстоянием и образованию упорядоченной нанопористой 2D структуры.

Установлено, что субмонослоиные покрытия хлора на поверхности Cu(111) также приводят к формированию цепочечных структур с малыми межатомными расстояниями между ближайшими адсорбированными атомами. ТФП-моделирование показало, что слишком малое межатомное расстояние Cl–Cl в цепочках для системы Cl/Cu(111) связано с непрямым взаимодействием через электронную подсистему подложки.

Показано, что осаждение субмонослоиных покрытий атомов хлора на поверхности Ag(111) сопровождается созданием квазидномерных цепочек из адсорбированных атомов. ТФП-моделирование показало, что формирование цепочек Cl–Cl в этом случае вызвано непрямым взаимодействием между ними через подложку Ag(111).

Четвертая глава посвящена изучению фазовых переходов типа «сorазмерная-несоразмерная фазы» в атомных структурах галогенов на гранях (100), (111), (110)

моноокристаллов меди и серебра. Обнаружено, что картина переходов может быть различной и определяться симметрией поверхности.

Для граней (111) г.ц.к. металлов установлено, что фазовый переход из соразмерной в несоразмерную фазу в системах Cl/(Ag(111), Cl/Cu(111), I/Cu(111), I/Ag(111) осуществляется за счет одноосного сжатия решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и формирования линейных сверхплотных доменных стенок.

При исследовании адсорбции галогенов на грани (100) г.ц.к. металлов установлено, что насыщенное монослойное (МС) покрытие йода на грани Ag(100) описывается соразмерной решеткой $c(2 \times 2)$ с отсутствием фазового перехода в несоразмерную фазу, а характер связи атомов йода с подложкой Ag(100) близок к ковалентному. С другой стороны йод на поверхности Cu(100) в зависимости от величины покрытия образует 5 различных структур.

При исследовании адсорбции галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов показано, что для системы I/Cu(110) при $\theta = 0.5$ МС образуется соразмерная структура $c(2 \times 2)$, а при $\theta = 0.63$ МС - однородно сжатая квазигексагональная решетка $c(30 \times 2)$. При этом переход $c(2 \times 2) \rightarrow c(30 \times 2)$ является переходом второго рода. Для системы I/Ag(110) при $\theta = 0.5$ МС образуется простая соразмерная структура (2×2) , а при $\theta = 0.69$ МС формируется насыщенное монослойное покрытие, описываемое однородно сжатой квазигексагональной решеткой.

В пятой главе показано, что адсорбция атомов галогенов может инициировать реконструкцию металлической поверхности. В частности, показано, что адсорбция хлора на поверхности Ag(111) при покрытиях близких к насыщению может формировать массив антифазных островков с реконструкцией (3×3) . Более того, обнаружено, что практически на всех стадиях адсорбции хлора поверхность меди Cu(110) оказывалась реконструированной. В частности, установлено существование четырех различных типов реконструкций, индуцированных присутствием адсорбированного хлора.

Шестая глава посвящена изучению формирующихся на поверхности галогенидных фаз со структурой и свойствами, отличающимися от таковых для объемных галогенидов металлов. Обнаружено, что поверхностные галогенидные фазы могут быть как локальными ($AuCl_2/Au(111)$ и $Ag_3Cl_7/Ag(111)$), так и двумерными ($AgI/Ag(100)$). Автором представлены детальные выводы по каждой из исследованных систем.

В заключении формулируются наиболее важные результаты и выводы, полученные автором в ходе проведенных исследований.

В качестве основных результатов диссертационной работы можно выделить следующие:

1. На примере адсорбции хлора на поверхности Ag(111) установлено, что механизм сжатия соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (переход «соразмерная-несоразмерная» фаза) включает в себя формирование краудионов и их конденсацию в

сверхплотные линейные доменные стенки. Показано, что подобный механизм может быть общим и определять фазовые переходы в слое галогенов на гранях (111) г.ц.к. металлов.

2. Модель линейных доменных стенок описывает процесс сжатия решетки галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов в том случае, если предпочтительным местом адсорбции галогена является положение между четырьмя атомами подложки (I/Cu(110), I/Ag(110)). Если наиболее выгодным местом адсорбции является короткое мостиковое положение, то сжатие решетки галогена происходит в результате реконструкционных переходов (Cl/Cu(110)).

3. На грани (100) г.ц.к. металлов сжатие соразмерной решетки галогенов реализуется только при значительном превышении расстояния галоген-галоген в исходной соразмерной структуре над диаметром Ван-дер-Ваальса галогена (случай I/Cu(100)). Установлено, что в этом случае сжатие происходит за счет серии фазовых переходов первого и второго рода, включая 2D плавление.

4. Установлено, что на грани Ag(111) после насыщения простого хемосорбированного слоя хлора происходит реконструкция и формирование фазы (3×3) в виде массива антифазных доменов размером 15-30 Å. Предложена и теоретически обоснована модель реконструкции (3×3).

5. Установлено, что после формирования хемосорбированного слоя галогенов, для ряда систем (Cl/Au(111), Cl/Ag(111), I/Cu(111), I/Ag(111), I/Ag(100)) происходит формирование поверхностных галогенидов, структура и стехиометрия которых отличается от соответствующих объемных соединений.

6. Установлено, что структуры, формируемые атомами галогенов на поверхности г.ц.к. металлов на субмонослоевой стадии адсорбции, обусловлены непрямыми взаимодействиями между атомами галогенов через подложку. В частности, на начальной стадии адсорбции хлора на гранях (111) г.ц.к. металлов (Ag, Cu, Au) происходит формирование квазидномерных цепочечных структур с расстояниями между атомами хлора меньшими, чем в двумерной структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, имеющей большую плотность.

Существенных недостатков в работе нет, отметим лишь следующие замечания, возникшие в ходе ознакомления с работой.

1. В диссертации отсутствует информация о проводившихся исследованиях электронной структуры низкоразмерных систем «галоген-металл» с использованием сканирующей тунNELьной спектроскопии. Вместе с тем, представляло бы несомненный интерес исследование особенностей электронной структуры некоторых низкоразмерных фаз методом СТС (в частности, цепочечных структур атомов галогенов на металлических подложках и упорядоченных нанопористых систем атомов хлора на поверхности Au(111), в которых можно ожидать наблюдение квантово-размерных эффектов).

2. В разделе 3.1.6 приведены результаты ТФП-расчетов для упорядоченной нанопористой структуры атомов хлора на поверхности Au(111) при величине покрытия $\theta = 0.09$ МС. Следует отметить, что к приводимым автором расчетным значениям энергии стоит относиться с очень большой осторожностью, поскольку использованная автором модель, содержащая 2 слоя атомов золота подложки, может быть недостаточной для точного количественного воспроизведения плотности электронных состояний поверхности монокристалла золота.

3. Для простоты восприятия данных СТМ автору стоило бы приводить размерные линейки на экспериментальных и расчетных СТМ-изображениях, а не ограничиваться лишь информацией о размере кадра в подрисуночных подписях. В этом случае характерные размеры наблюдавшихся в экспериментах особенностей и обсуждаемые в тексте длины связей галоген-галоген и галоген-металл были бы наглядны для читателя.

4. В тексте диссертации и автореферата встречаются опечатки. Отметим, например, что 3-я международная конференция по физике низкоразмерных структур PLDS-3 проводилась в Черноголовке в 2001 году, а не в 2003, как указано в диссертации и автореферате.

Отмеченные замечания не влияют на общую высокую положительную оценку работы и не снижают ценность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов обеспечиваются применением современных методов подготовки и исследования двумерных поверхностных структур в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума; использованием самого современного научного оборудования, позволяющего изучать структуру поверхности с атомарным разрешением; сопоставлением данных, полученных различными взаимодополняющими методами анализа поверхности; сопоставлением экспериментальных данных с результатами расчетов из первых принципов; широким обсуждением полученных результатов на отечественных и международных конференциях и их публикацией в престижных рецензируемых научных журналах.

Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы для приложений в области гетерогенного катализа, в частности, для установления механизмов промышленной реакции эпоксидирования этилена на серебряном и золотом катализаторах, в которой хлорсодержащие молекулы являются промоутерами. Результаты работы могут быть востребованы в лидирующих научных центрах, занимающихся фундаментальными исследованиями поверхности на атомном уровне.

Материал диссертации хорошо и понятно изложен и наглядно проиллюстрирован. Полученные результаты опубликованы в 28 статьях в российских и зарубежных научных рецензируемых изданиях, 27 из которых входит в перечень ВАК РФ. Также автором диссертационной работы опубликована 1 глава в коллективной монографии. Результаты работы неоднократно докладывались на ведущих международных и российских научных конференциях по физике двумерных систем.

Диссертационная работа Андрюшечкина Б. В. «Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами» является законченным научным исследованием. Содержание диссертационной работы соответствует указанной специальности. Автореферат полно и правильно отражает основные результаты и выводы работы и соответствует содержанию диссертации.

Диссертация «Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами» полностью удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Андрюшечкин Борис Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

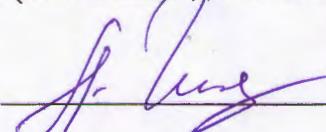
Отзыв на диссертационную работу подготовлен по итогам обсуждения доклада Б. В. Андрюшечкина на семинаре «Физика дефектов» 13 сентября 2019 г. в Институте физики твердого тела РАН. Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании Ученого Совета ИФТТ РАН (Протокол № 19 от «16» сентября 2019 г.).

Отзыв составили:

Аристов Виктор Юрьевич, ведущий научный сотрудник Лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников ИФТТ РАН, доктор физ.-мат. наук, специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния (контактные данные: тел. +7 (496) 522-29-22 ; e-mail: aristov@issp.ac.ru).


/Аристов В.Ю./

Ионов Андрей Михайлович, ведущий научный сотрудник Лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников ИФТТ РАН, доктор физ.-мат. наук, специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния (контактные данные: тел. +7 (496) 522-29-22 ; e-mail: ionov@issp.ac.ru).


/Ионов А.М./

Научный руководитель ИФТТ РАН
Руководитель Семинара «Физика дефектов»
член-корреспондент РАН


B.V. Кведер

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Почтовый адрес: ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2, 142432, Россия

Контактные телефоны: 8(496)52 219-82
+7 906 095 4402