

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФТТ РАН

д.ф.м.н. А.А. Левченко



2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Комарова Никиты Сергеевича *«Атомные структуры на поверхности монокристаллов никеля при воздействии молекулярного йода»*, представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации.

Структура первого атомного слоя адсорбата является определяющей для понимания физико-химических процессов, приводящих к формированию упорядоченных низкоразмерных структур на металлических поверхностях. Крайне важным представляется развитие методик формирования монослоев с контролируемой атомной и электронной структурой. В этой связи фундаментальные исследования структурных фазовых переходов в адсорбированных атомных слоях на поверхности являются актуальными. Системы «галоген-металл» могут рассматриваться в качестве модельных для исследования структурных фазовых превращений на поверхности. В диссертационной работе исследовано взаимодействие молекулярного йода с низкоиндексными монокристаллическими гранями никеля: (111), (110), (100). Следует отметить, что системы I/Ni(111), I/Ni(110), I/Ni(100) не изучались ранее методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с атомным разрешением. В связи с этим, вся полученная в работе информация является новой и актуальной. Использование в качестве подложки различных граней монокристалла никеля позволило изучить атомную структуру монослоя йода в зависимости от кристаллографической ориентации поверхности. Кроме важной фундаментальной информации о фазовых переходах в объектах пониженной размерности, такое систематическое исследование может дать

рекомендации по выбору подложки для синтеза тонких пленок йодида никеля – перспективного ферромагнитного полупроводника с широкой запрещенной зоной и высокой температурой Кюри ($T > 120$ К). Возросший интерес к слоистым магнитным материалам обусловлен как их уникальными физическими свойствами, так и возможностями использования для создания маломощных устройств спинтроники.

Целью работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование поверхностных атомных реконструкций и двумерных структурных фазовых переходов в слоях йода, хемосорбированных на поверхностях Ni(111), Ni(100) и Ni(110), а также процессов роста тонкой пленки йодида никеля на них.

Структура и основное содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертационной работы составляет 167 страниц, включая 68 рисунков, 5 таблиц и список цитируемой литературы, содержащий 193 наименования.

Во введении автором обоснованы актуальность, цели и задачи работы, выбор объектов и методов исследования, сформулированы основные результаты работы и положения, выносимые на защиту, объяснены их новизна, теоретическая и практическая значимость, отмечен личный вклад автора в получение результатов работы, приведены сведения об апробации работы, публикациях и структуре диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы, рассмотрены проблемы фазовых переходов в адсорбированных слоях на поверхностях кристаллов и роста тонких пленок. Рассмотрены структурные фазовые переходы типа «дальний порядок – беспорядок» и «соразмерная – несоразмерная» фаза, а также процессы плавления несоразмерной фазы. Показано, что разнообразие атомных структур, наблюдаемых на поверхности, зависит как от порядка соразмерности, так и от силы взаимодействия адсорбат – адсорбат и адсорбат – подложка. На основе имеющихся литературных данных обоснован выбор систем «галоген – металл» для изучения структурных фазовых переходов в низкоразмерных системах. Показано, что подобные системы могут быть использованы в качестве модельных для изучения структурных переходов на поверхности. Описаны общие закономерности взаимодействия галогенов с поверхностями металлов. На основе анализа опубликованных ранее результатов сделан выбор объекта исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание экспериментальных и теоретических методик, использовавшихся в диссертационной работе, а также исследовавшихся образцов и

способов их подготовки к измерениям в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума. Приведено подробное описание схем экспериментальных установок, использованных в диссертационной работе. Подготовка чистых поверхностей никеля, адсорбция молекулярного йода на них, а также все экспериментальные исследования атомной структуры адсорбированных слоев осуществлялись *in-situ* в сверхвысоком вакууме. Основной методикой исследования была сканирующая туннельная микроскопия. Для детальной расшифровки атомных структур, наблюдавшихся в СТМ-исследованиях систем I/Ni(111), I/Ni(110), I/Ni(100), были выполнены расчеты в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета VASP, а также проведены исследования методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС).

В третьей главе представлены результаты исследования взаимодействия молекулярного йода с поверхностью Ni(111). С помощью СТМ и ТФП-расчетов изучены атомные реконструкции, формирующиеся в системе I/Ni(111) при различных концентрациях атомов йода на поверхности. Установлено, что фазовый переход «соразмерная – несоразмерная» фаза в слое йода на поверхности Ni(111) происходит путем формирования сверхплотных сдвоенных доменных стенок и их последующего уплотнения в линейные структуры. Показано, что после формирования насыщенного монослоя йода на поверхности Ni(111) начинается рост пленки йодида никеля NiI₂, которая слабо взаимодействует с подложкой.

В четвертой главе представлены результаты исследований структурных фазовых переходов в системе I/Ni(110) при адсорбции молекулярного йода, а также процессов роста тонкой пленки йодида никеля на грани Ni(110). Установлено, что на первой стадии адсорбции формируется соразмерная решетка с(2×2). Дальнейшая адсорбция йода на структуру с(2×2) приводит к формированию двумерных дефектов внедрения (краудионов) и к последующему зарождению и росту петлевых доменных стенок, которые при увеличении степени покрытия трансформируются в линейные структуры. Показано, что насыщенный монослой йода формирует частично-соразмерную структуру с(74×2), на которой при дальнейшей адсорбции йода растет тонкая пленка йодида никеля.

В пятой главе представлены результаты исследований структурных фазовых переходов в системе I/Ni(100). Результаты, полученные с помощью СТМ, ЭОС, ДМЭ и ТФП-моделирования, позволили разрешить атомные реконструкции, формирующиеся на поверхности Ni(100) при различных степенях покрытия и температурах подложки в

диапазоне 300-390 К. Впервые в системах галоген/металл обнаружена реконструкция типа «смещенный ряд», вызванная воздействием молекулярного йода на поверхность Ni(100). С помощью данных СТМ атомного разрешения и ТФП-расчетов объяснены сложные дифракционные картины систем I/Ni(100), наблюдавшиеся ранее в работах других авторов.

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

Результаты проведенных в работе исследований являются **новыми**. Следует отметить, что системы I/Ni(111) и I/Ni(110) ранее методами физики поверхности исследованы не были, поэтому все экспериментальные и расчетные данные, полученные для этих систем методами СТМ, ДМЭ, ЭОС и ТФП, являются уникальными. Система I/Ni(100) ранее исследовалась дифракционными и спектроскопическими методиками, однако, появление новых данных СТМ атомного разрешения привело к пересмотру существовавших ранее моделей поверхностных атомных реконструкций для этой системы. В связи с этим новизна основных результатов диссертационной работы и защищаемых положений не вызывает сомнений.

Теоретическая и практическая значимость.

Результаты диссертационной работы имеют фундаментальное значение для изучения физико-химических процессов на поверхностях металлов при воздействии активных газов. Атомные реконструкции, обнаруженные в системах I/Ni(111), I/Ni(110), I/Ni(100) с различной концентрацией атомов йода на поверхности, представляют интерес для физики фазовых переходов в низкоразмерных системах в виду общности механизмов на различных гранях г.ц.к. металлов. Практическое значение для материаловедения и спинтроники может представлять возможность синтеза тонких слоев перспективного ферромагнитного материала йодида никеля NiI₂ в условиях сверхвысокого вакуума.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованием физико-химических свойств низкоразмерных объектов методами электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (например, Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Институт физики твердого тела РАН и других).

По диссертационной работе могут быть сделаны следующие замечания.

1. Одним из методов исследования, использованных в диссертационной работе, являлась электронная Оже-спектроскопия. Данные ЭОС использовались автором для оценки концентрации атомов йода на поверхности. К сожалению, в диссертации ни один измеренный спектр не был показан. Особенно уместным было бы представление ЭОС-спектров для степеней покрытия, при которых происходит формирование йодида никеля на насыщенном монослое йода. Известно, что форма спектров в ЭОС очень чувствительна к химической структуре поверхности. В связи с этим, можно было бы ожидать сильное изменение формы спектров при формировании поверхностного слоистого соединения NiI_2 . Во-первых, данные ЭОС могли бы независимо подтвердить вывод о формировании йодида никеля на исследованных поверхностях никеля. Во-вторых, такие данные могли бы быть очень полезны для контроля структуры поверхности в процессе синтеза тонких пленок йодида никеля на монокристаллической подложке, так как ЭОС гораздо более распространенная методика диагностики поверхности, чем СТМ атомного разрешения.

2. В диссертационной работе выполнен очень качественный структурный анализ монослоев йода на низкоиндексных поверхностях никеля с использованием СТМ атомного разрешения. Вместе с тем, в работе отсутствуют данные сканирующей туннельной спектроскопии. Такие данные об электронной структуре различных поверхностных фаз могли бы представлять интерес для читателя. Интерес могли также представлять данные спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии для системы NiI_2/Ni , поскольку соединение NiI_2 относится к слоистым ферромагнитным материалам.

3. При анализе данных ДМЭ систем $\text{I}/\text{Ni}(110)$ [рис.4.1, стр. 88] и $\text{I}/\text{Ni}(100)$ [рис. 5.1, стр. 107] исследуется зависимость величины расщепления пятен адсорбата Q от отношения интенсивностей Оже-сигналов йода и никеля η , характеризующего степень покрытия поверхности адсорбатом. Следует отметить, что картины ДМЭ на рисунках 4.1 и 5.1 были сняты при различных энергиях падающего пучка электронов (99--116 эВ). Изменение энергии падающего пучка на несколько эВ могло приводить к небольшому изменению величины Q и, как следствие, немного исказить полученные автором зависимости $Q(\eta)$. На наш взгляд, было бы более правильно приводить в диссертации зависимость $Q(\eta)$, полученную с использованием картин ДМЭ, измеренных при одинаковой энергии пучка электронов.

4. Несмотря на то, что диссертация очень хорошо оформлена, в тексте и подрисуночных подписях иногда встречаются погрешности и опечатки. Приведем несколько примеров:

на рис. 1.2 (стр. 21) отсутствует подпись к левой вертикальной шкале;

английская аббревиатура ARPES обычно расшифровывается как фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, а не «фотоэмиссионная спектроскопия в режиме нормальной эмиссии» (стр. 22);

на стр. 112 (строка 7 сверху), автор, скорее всего, имел в виду степень покрытия йода, а не хлора, как указано в тексте.

Сделанные замечания несколько не снижают общую положительную оценку работы и не влияют на обоснованность результатов диссертации, выносимых на защиту. **Достоверность полученных результатов**, обоснованность защищаемых положений и выводов работы обеспечиваются применением современных методов подготовки и исследования поверхностных структур в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума; использованием современного научного оборудования, позволяющего изучать структуру поверхности с атомарным разрешением; сопоставлением экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов. Материалы диссертационной работы опубликованы в трех статьях в престижных международных журналах и четырех статьях в трудах конференций. Результаты работы докладывались на девяти российских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа является законченным научным исследованием, выполненным на высоком методическом уровне. Содержание диссертационной работы соответствует указанной специальности. Автореферат полно и правильно отражает основные результаты работы и соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Н. С. Комарова «Атомные структуры на поверхности монокристаллов никеля при воздействии молекулярного йода» полностью удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ, утвержденным постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а ее автор, Комаров Никита Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен по итогам обсуждения доклада Н. С. Комарова на семинаре «Физика дефектов» в ИФТТ РАН 16 апреля 2021 г.. Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании Ученого Совета ИФТТ РАН (Протокол № 9 от « 26 » апреля 2021 г.).

Отзыв составили:

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./

Чайка Александр Николаевич, старший научный сотрудник Лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников ИФТТ РАН, кандидат физ.-мат. наук, специальность 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков (контактные данные: тел. +7 (496) 522-29-22 ; e-mail: chaika@issp.ac.ru).



/Чайка А.Н./

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна 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