

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Шевелева Виктора Олеговича на тему «Влияние температуры и кислорода на монослои графена и *h*-BN, сформированные на металлических поверхностях с близким периодом решетки», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Разработка эффективных методик выращивания и функционализации слоев двумерных (2D) конденсированных систем (графена, гексагонального нитрида бора *h*-BN, силицена, борофена и др.), детальная диагностика атомных и электронных свойств исходных и функционализированных слоёв, а также их успешное применение в ряде нанотехнологий для создания различных устройств является в настоящее время одним из важнейших направлений исследований в современном научном материаловедении. Диссертационная работа **Шевелева В.О.** посвящена экспериментальному изучению важных внешних воздействий (термической обработки и экспозиции кислородом) на монослои графена и *h*-BN, синтезируемые методом CVD на металлических поверхностях, и потому, вне всякого сомнения, является **актуальной**.

Диссертационная работа **Шевелева В.О.** состоит из введения, четырёх глав и заключения. Она изложена на 105 страницах, содержит 36 рисунков и список литературы из 102 наименований.

Во *введении* обоснована актуальность темы исследования, указаны основная цель и задачи диссертационной работы, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы выполненного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, и приведены сведения об апробации результатов. В первой главе "*Обзор литературы*" представлено краткое обсуждение кристаллического строения и электронной структуры монослоев графена и гексагонального нитрида бора *h*-BN, рассмотрены литературные данные о влиянии кислорода на интерфейсы графена и *h*-BN на металлических подложках, проанализированы перспективы использования спектроскопии комбинационного рассеяния для характеристики графеновых интерфейсов на поверхности монокристаллов металлов и обсуждены вопросы рекристаллизации графена. Вторая глава "*Экспериментальные методы и оборудование*" посвящена описанию экспериментальных методов, использованных для характеристики атомно-электронного строения наноструктур на основе графена и *h*-BN: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней (XPS), валентной фотоэмиссии (VB PES), в т.ч. с угловым разрешением (ARPES), рентгеновской абсорбционной спектроскопии ближней тонкой структуры (NEXAFS), спектроскопии комбинационного рассеяния и дифракции медленных электронов. Здесь же кратко описаны методики синтеза графеновых и *h*-BN интерфейсов, упомянуты некоторые детали DFT расчетов и перечислены научные центры, оборудование которых было использовано в работе. В третьей и четвертой главах представлены основные результаты диссертации по рекристаллизации чистого и легированного бором графена, рассмотрена кинетика рекристаллизации, проанализированы экспериментальные данные по интеркаляции кислорода и окислению *h*-BN и графена на Co(0001).

В целом работу **Шевелева В.О.** можно охарактеризовать как оригинальную и весьма успешную экспериментальную попытку получения новой информации для перспективных

2D-систем на основе графена и *h*-BN. В работе детально изучены кристаллическая и электронная структуры интерфейсов чистого и легированного графена и *h*-BN на подложках Co(0001) и Ni(111). Проведение измерений в сверхвысоком вакууме обеспечило автору возможность полноценного использования современных поверхностно-чувствительных методов, необходимых для исследования этих наноструктур: фотоэлектронную спектроскопию (ФЭС), в том числе и с угловым разрешением (ФЭСУР), рентгеновскую абсорбционную спектроскопию ближней тонкой структуры (NEXAFS), дифракцию медленных электронов (ДМЭ) и фотоэлектронную микроскопию (ФЭМ). Комбинация этих методов позволила **Шевелеву В.О.** получить новые данные о строении и изменениях структуры изучаемых интерфейсов.

В ней получен целый ряд интересных результатов, определяющих **научную новизну и практическую ценность** диссертации, среди которых:

(i) Установленная возможность практически полной рекристаллизации (до 90% от общей площади) синтезированного мозаичного графена на поверхности Co(0001) с образованием монокристаллического слоя. Предложенный оригинальный механизм рекристаллизации для 2D-систем.

(ii) При рекристаллизации легированного бором поликристаллического графена на поверхности Co(0001) примесь бора в решетке графена сохраняется и разница концентраций бора в двух углеродных подрешетках оказывается менее выраженной, чем в синтезированном легированном монокристаллическом графене.

(iii) Продемонстрирована возможность характеристики графена на сильно взаимодействующих с ним металлических подложках с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Данный метод позволил определить величину деформации графеновых доменов.

(iv) При экспозиции *h*-BN/Co(0001) молекулярным кислородом происходит диссоциация молекул кислорода и последующее внедрение атомов кислорода в решетку *h*-BN с замещением атомов азота. При этом формируются два типа структур с одним и тремя атомами кислорода в ближайшем окружении бора (BN₂O и BO₃). В случае *h*-BN, интеркалированного золотом, происходит преимущественное формирование BN₂O структур, а структуры с двумя и тремя атомами кислорода в окружении бора являются нестабильными.

(v) Скорость и однородность интеркаляции кислорода в интерфейс графен/Co(0001) определяется не только температурой и давлением, но также кристаллической структурой интерфейса и наличием дефектов в графене.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов диссертации **Шевелева В.О.** обеспечиваются корректностью постановки задач работы, высоким уровнем используемой экспериментальной техники в сочетании с мощными спектроскопическими методиками, профессиональным применением современных научных концепций анализа экспериментальных данных и посредством прямого сравнения экспериментальных и расчётных данных.

В качестве замечаний-вопросов необходимо указать следующее:

(i) Многие исследования в диссертации выполнены для графена и *h*-BN, синтезированных на поверхности (0001) гексагонального кобальта. Вместе с тем известно, что кобальт существует в двух фазах – α -Co (гексагональный, ГПУ) и β -Co (кубический, ГЦК) с $\alpha \rightarrow \beta$

фазовым переходом при температуре около 445°C, причем это полиморфное превращение протекает медленно, со значительным температурным гистерезисом, зависящим от скорости нагрева – охлаждения. Однако в работе о фазовом переходе ничего не говорится и не объясняется, почему этот переход не влияет на экспериментальные результаты несмотря на то, что выращивание Co подложки, синтез графена, h-BN и их последующая термическая обработка проводятся при температурах выше 445°C.

(ii) Известно, что оптика большинства каналов вывода и монохроматизации СИ, в т.ч. и RGBL на BESSY-II, загрязнена углеродом, что обуславливает сильную модуляцию интенсивности монохроматического пучка СИ в области C1s-края поглощения. Это заметно осложняет получение неискаженных C1s NEXAFS спектров графена использованным в работе методом регистрации полного электронного выхода, который дополнительно осложняет ситуацию вследствие низкой контрастности спектров. Автор ничего не говорит о том, как он учитывал сложный вид спектра, падающего на образец, т.е. как он нормировал эти C1s NEXAFS спектры.

(iii) В литературном обзоре на стр. 12 при описании кристаллической структуры графена утверждается: "Такой тип структуры определяется sp^2 гибридизацией атомных орбиталей, две гибридизованные орбитали связаны с формированием σ связей, в то время как оставшаяся орбиталь участвует в образовании π связей." Это некорректное выражение, поскольку в результате sp^2 -гибридизации атомных $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ формируются три эквивалентных гибридных σ -орбитали, которые обеспечивают треугольную координацию атомов углерода в графене.

(iv) Формула (2.4) $\sin \theta_{\max} = \frac{E_f - E_{vac}^{1/2}}{E_f - E_C}$ для угла раствора конуса выхода фотоэлектронов, приведенная на стр. 29, некорректна !

(v) Несмотря на то, что работа ориентирована на изучение монослоев графена и h-BN, сформированных на металлических поверхностях с близким периодом решетки, в ней не удалось найти и сравнить эти структурные постоянные для Co(0001), Ni(111), графена, В-графена и h-BN. Автор же ограничивается только указанием величины рассогласования структурных параметров как, например, на стр.13: "Постоянные решетки графена и h-BN отличаются лишь на 2% [10]."

(vi) Работа не свободна от ряда терминологических и технических неточностей: (a) **кривой кристалл** (стр. 17) (кристалл с искривленной поверхностью); (b) полосы комбинационного рассеяния (стоксовы компоненты) называются **зонами** (стр. 19 и далее); (c) на рис. 3.1 (стр. 40) для графена на разных подложках указано, что "**Синтез в УВВ**", тогда как везде в тексте – "Синтез в СВВ"; (d) на рис. 4.1 (стр. 68) фотоэлектронные В1s- и N1s-спектры h-BN (панели а и б) приведены на шкале "**Энергия фотонов, эВ**" вместо "Энергия связи, эВ"; (e) стр. 74: "При увеличении температуры молекула кислорода может **диссоциироваться**..." вместо "диссоциировать"; (f) стр. 78: "... соответствует **карбидной фазе углерода** [98]" – что это за фаза? и другие неточности, описки и ошибки.

Сделанные замечания не затрагивают основные результаты и выводы диссертации и не сказываются на высокой оценке работы. Диссертация **Шевелева Виктора Олеговича** «Влияние температуры и кислорода на монослои графена и h-BN, сформированные на металлических поверхностях с близким периодом решетки» представляет собой

завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной и важной задачи физики конденсированного состояния и научного материаловедения – комплексного исследования изменений кристаллической и электронной структуры графена и *h*-BN, сформированных на монокристаллических поверхностях металлов с близкими параметрами решетки, под действием термической обработки и под влиянием кислорода. Основные результаты в форме развернутых статей опубликованы в высокорейтинговых международных журналах *Nanoscale*, *ACS Nano*, *Nanotechnology*, *J. Phys. Chem. C*, при этом в двух статьях **Шевелев В.О.** является первым автором.

Заключение. Диссертация **Шевелева Виктора Олеговича** на тему: «Влияние температуры и кислорода на монослои графена и *h*-BN, сформированные на металлических поверхностях с близким периодом решетки» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель **Шевелев Виктор Олегович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Председатель диссертационного совета
Доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры электроники твердого тела
физического факультета Санкт-Петербургского
государственного университета

Виноградов Александр Степанович
5.03.2021

