

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Бокай Кирилла Андреевича на тему: «Кристаллическая и электронная структуры функционализированных слоев графена, *h*-BN и гетероструктур на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Бокай Кирилла Андреевича направлена на разработку методик CVD синтеза монослоев гексагонального нитрида бора (*h*-BN) и графена, в том числе с включением в кристаллическую решетку атомов В, N или участков BN, на каталитических поверхностях никеля и кобальта и исследование кристаллической и электронной структуры 2D материалов и их интерфейсов с металлом.

Интерес к 2D материалам возник после успешного отсоединения монослоя от графита и демонстрации различий в свойствах, прежде всего транспортных и оптических, для монослоя и объемного материала. Монослой графена прозрачен, он поглощает всего 2.3 % излучения видимого диапазона, обладает гибкостью, малым весом и при этом характеризуется высокой подвижностью носителей зарядов. Эти характеристики делают его исключительно привлекательным для электроники, оптоэлектроники, сенсорики. Эффективным способом создания щели в энергетическом спектре графена является внедрение в кристаллическую решетку бора и азота, которые являются соседями углерода в периодической системе Менделеева. Эти гетероатомы, благодаря близости их атомных размеров к углероду, не сильно искажают структуру графенового кристалла, однако изменяют его электропроводность, распределение электронной плотности и создают адсорбционные центры. Разработка способов синтеза графена с контролируемой концентрацией и распределением в решетке гетероатомов и установление влияния этих включений на кристаллическую и электронную структуру 2D материала является **актуальной задачей** современного материаловедения и физики низкоразмерных кристаллов. В настоящей диссертационной работе синтез 2D материалов проводили на поверхностях Co(0001), Ni(111) и покрытой Ni ступенчатой поверхности W(441), которые обеспечивали эпитаксиальный рост гексагональных монослоев графена и нитрида бора.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 243 источников. **Первая глава** содержит литературный обзор по теме работы, а именно, структуре и электронному строению интерфейсов графена и монослоя *h*-BN с поверхностями Ni(111) и Co(0001), используемыми в качестве катализаторов синтеза 2D материалов методом осаждения из газовой фазы (CVD). На основе анализа имеющихся в литературе данных, выделены нерешенные проблемы, связанные с влиянием металлической подложки на структуру В-графена и N-

графена, формирование границ между BN и графеном при синтезе монослоя, реакционную активность системы графен/металл по отношению к кислороду.

Во **второй главе** изложены основные принципы используемых в работе экспериментальных методов и детали квантово-химических расчетов. Кроме широко распространенных методов исследования РФЭС и СТМ, в работе использованы методы фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) и спектроскопии близкой тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) с угловым разрешением, методы фотоэлектронной дифракции (PED) и дифракции медленных электронов (LEED). В главе представлены детали подготовки металлических поверхностей и синтеза образцов графена и *h*-BN. Указаны использованное оборудование и программные пакеты для теоретических расчетов.

**Третья глава** диссертации посвящена синтезу монослоя *h*-BN разложением боразина на Co(0001) и борсодержащего графена разложением триэтилборана на Ni(111) и исследованию полученных образцов. Исследование *h*-BN/Co(0001) методом LEED показало совпадение дифракционных рефлексов *h*-BN и металла, что указывает на совпадение решеток кристаллов. Показан металлический характер монослоя *h*-BN, связанного с поверхностью Co(0001). Обнаружено более выгодное расположение атомов бора в В-графене над атомами никеля, чем над междоузлиями поверхности металла.

**Четвертая глава** содержит результаты по исследованию взаимодействия образцов графен/Co(0001) с кислородом при температуре 300°C. Показано, что кислород существенно легче проникает под слой поликристаллического графена, чем под монокристаллический графен. Дефекты, присутствующие на границах стыковки кристаллических доменов, способствуют проникновению кислорода к поверхности металла. Окисленный слой металла имеет яркий контраст на изображении, полученном с помощью растровой электронной микроскопии, и это позволяет визуализировать границы доменов. Отжиг образцов при 550°C в сверхвысоком вакууме не обеспечивает полного восстановления интерфейса графен/Co(0001).

В **пятой главе** изложены данные по синтезу и исследованию монослоев из сращенных участков графена и *h*-BN. Синтез проводился разложением молекул 1,3,5-триметилборазина при температурах от 430 до 700°C на Co(0001) подложках. Показано образование монокристаллов графен-BN при температурах ниже температуры, характерной для образования монокристаллического графена, из чего сделан вывод о первоначальном образовании на подложке доменов *h*-BN, которые оказывают ориентирующее влияние на формирующиеся домены графена. Из анализа РФЭС спектров определено, что сращивание графена и *h*-BN происходит по связям C–B.

**Шестая глава** диссертации посвящена исследованию N-графена, синтезированного на покрытой тонкой пленкой никеля (12 нм) ступенчатой поверхности W(441) подложки цилиндрической формы. Синтез проводился разложением s-триазина при 610°C. Показано формирование квазисвободного графена на краях ступеней подложки с преимущественным внедрением азота в графитовой форме. На участках графена, плотно контактирующих с Ni подложкой, предпочтительной формой азота является пиридиновая. Определено различие в энергии связи 1s электронов для пиридинового азота, расположенного над атомом никеля и над никелевой вакансией подложки Ni(111).

**Научная новизна** работы состоит в определении влияния металлической подложки на электронное и спиновое состояния монослоя *h*-BN, распределение в решетке графена атомов бора и азота, разработке методики CVD синтеза монослоя графен–BN и способа детектирования границ доменов в поликристаллическом графене.

Среди наиболее **интересных научных результатов** можно выделить следующие:

- 1) Показан эпитаксиальный рост *h*-BN на поверхности Co(0001), приводящий к сильному электронному и спиновому взаимодействию двух компонент.
- 2) Показано, что высокотемпературная обработка поликристаллического графена молекулярным кислородом является способом визуализации структуры границ доменов с помощью широко доступного для исследователей метода растровой электронной микроскопии.
- 3) Разработана методика одностадийного синтеза монослоев из срощенных участков графена и *h*-BN за счет образования ковалентных C–B связей.
- 4) Синтезирован N-графен на изогнутой поверхности Ni(111) и показано влияние контакта графен–Ni на конфигурацию внедренного азота и энергию связи N 1s электронов.

**Достоверность** полученных результатов работы заключается в использовании набора уникальных методов исследования кристаллической и электронной структуры тонких пленок наноматериалов, в том числе с использованием источников синхротронного излучения, современных методов квантово-химических расчетов кристаллов, согласованности данных, полученных разными методами, между собой и с литературными данными, публикацией основных результатов в рецензируемых профильных научных журналах.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в разработке методик CVD синтеза монослоев *h*-BN, B-графена, N-графена, и срощенных графена и *h*-BN на плоских и искривленных металлических поверхностях. Исследование электронной структуры материалов показывает их потенциальную возможность для применения в спинтронике. Разработан подход детектирования

границ кристаллитов в поликристаллическом графене. Представлен комплекс спектроскопических, микроскопических и дифракционных методов для исследования кристаллической и электронной структуры монослоев 2D материалов. Найденные в работе способы внедрения азота в решетку графена в определенной конфигурации могут быть использованы для изменения типа носителей заряда в графене.

Текст диссертации детально структурирован, материал изложен хорошим русским языком с незначительным числом орфографических опечаток. Каждая глава сопровождается заключением, в котором обобщены результаты исследования.

После ознакомления с диссертацией к соискателю имеется ряд вопросов:

- 1) В тексте диссертации отсутствует информация о процедуре обработки РФЭС спектров и используемом для этого программном обеспечении. Какова асимметрия используемых функций, изменялась ли она для разных образцов?
- 2) Почему спиновые состояния обозначены “maj” и “min”? В диссертации отсутствует информация о проведении спин-поляризованных расчетов.
- 3) По результатам фотоэлектронной голографии (PEH) атомы N в монослое *h*-BN расположены над атомами Co, следовательно, следует ожидать сильных взаимодействий между ними. Как эти взаимодействия проявляются в спектре NEXAFS N K-края образца BN/Co(0001)? Спектр не представлен в диссертации.
- 4) Чем обусловлена меньшая асимметрия распределения атомов бора в разных подрешетках графена при росте B-графена на Ni(111), чем в случае его формирования на Co(0001)?
- 5) Низкоэнергетическая компонента при 283.6 эВ в спектре NEXAFS C K-края гетероструктуры графен-BN (рис. 5.4 b) отнесена к взаимодействиям C–B. Почему эти взаимодействия не проявляются в спектре NEXAFS B K-края?
- 6) Терминирование атомами бора границ участков *h*-BN в гетероструктуре графен-BN должно приводить к большей концентрации бора в образце по сравнению с азотом. Каково соотношение этих элементов по данным РФЭС? Кроме того, имеются замечания по терминологии:
  - 1) Слово «корrugация» отсутствует в русском языке. Что подразумевается под данным термином по отношению к исследуемым монослоям?
  - 2) Правомерно ли использование сочетания «кристаллическая структура интерфейса» (стр. 26) по отношению к системам, в котором одним из компонент является монослой?
  - 3) Межслоевое расстояние  $d_{N-B} = 0.05 \text{ \AA}$  (стр. 69) правильнее было бы обозначить как разницу в высоте двух подрешеток.

- 4) Сочетание слов «интеркалированные части графена» (стр. 90) не отражает суть наблюдаемого в работе процесса, т.к. графен – монослой и у него отсутствует пространство для интеркаляции.

Приведенные выше замечания и вопросы носят технический и уточняющий характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Работа Бокай Кирилла Андреевича носит законченный характер, ее материалы апробированы на представительных российских и международных конференциях и семинарах, а основные результаты отражены в печати в виде 5 статей в рецензируемых зарубежных высокорейтинговых журналах.

Считаю, что диссертационная работа «Кристаллическая и электронная структуры функционализированных слоев графена,  $h$ -BN и гетероструктур на их основе» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с развитием методов каталитического синтеза монослоев N-допированного графена, гексагонального BN и графен–BN систем, разработкой подходов для исследования структуры и электронного строения одномерных кристаллов на металлических подложках.

Совокупность представленных оригинальных результатов и сформулированных автором выводов позволяют считать, что диссертационная работа Бокай Кирилла Андреевича соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Бокай Кирилл Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета  
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),  
главный научный сотрудник  
лаборатории физикохимии наноматериалов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИНХ СО РАН),  
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3  
Тел: +7(903)936-59-50; e-mail: bul@niic.nsc.ru

23.05.2022

Подпись Л.Г. Булушевой заверяю.

И.о. ученого секретаря, к.х.н.



Булушева Любовь Геннадьевна

Филатов Е.Ю.