

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Филатовой Елены Олеговны на диссертацию Бокай Кирилла Андреевича на тему «Кристаллическая и электронная структура функционализированных слоев графена, h -BN и гетероструктур на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В последние несколько лет наблюдается огромный интерес к разработке подходов к созданию новых графен-содержащих 2D систем и изучению особенностей их электронной структуры. Уникальность свойств графена и материалов на его основе находят широчайшее применение, как в науке, так и технике, при этом наиболее перспективное направление основывается на создании графен-содержащих гетероструктур. В этой связи работа Бокай К.А., посвященная изучению кристаллической и электронной структуры гетероструктур на основе графена представляется, несомненно, актуальной. Работа представляет собой законченное исследование, в ходе которого применен комплексный подход к анализу данных с привлечением как теоретических расчетов, выполненных в рамках теории функционала плотности (DFT), так и широчайшего класса экспериментальных методов исследования, базирующихся преимущественно на источниках синхротронного излучения, включающих дифракцию медленных электронов (LEED), фотоэлектронную дифракцию (PED), сканирующую туннельную микроскопию (STM), фотоэмиссионную электронную микроскопию (PEEM) и микроскопию низкоэнергетических электронов (LEEM), дополненных методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES), а также спектроскопией поглощения рентгеновского излучения (NEXAFS). Все перечисленные методы были применены для достижения поставленной в работе цели: создание новых 2D систем на основе графена и h -BN на металлических поверхностях с близкими параметрами элементарной ячейки и установление особенностей их кристаллической и электронной структуры, в том числе изучение различного типа примесных центров и дефектов в таких системах.

Важным достоинством работы, которое отчасти определило успех проведенного исследования, является выбор металлических поверхностей, способных образовывать структурно совершенные интерфейсы с рассматриваемыми 2D материалами. Именно обоснованный выбор Ni(111) и Co(0001) поверхностей с близким значением постоянной решетки, позволил последовательно и методично изучить особенности кристаллической и электронной структуры низкоразмерных систем на основе монослоев h -BN, чистого и функционализированного графена, а также их латеральных гетероструктур.

На мой взгляд, особый интерес представляют: 1) подробное исследование интеркаляции, травления графена и окисления кобальта, что позволило выявить ключевые моменты процесса интеркаляции кислорода для поликристаллического и монокристаллического графена на поверхности Co(0001) и пояснить детали протекающих процессов. В частности, установлено образование трещин вдоль границ между разориентированными доменами графена в поликристаллических системах, что

способствует формированию оксида кобальта под графеном из-за латеральной диффузии атомов кислорода между атомными плоскостями кобальта. В отличие от поликристаллической системы, в монокристаллическом графене не происходит формирование аналогичных трещин, значительная часть его площади остается прочно связанной с поверхностью Co. Удаление интеркалированного кислорода не приводит к полному восстановлению электронной структуры обеих систем графен/Co: значительная часть графена остается в квазисвободном состоянии; 2) установление зависимости положения графитовой компоненты в N 1s спектре N-графен/Ni(111) от отношения концентраций пиридиновых и графитовых N-центров, а не от абсолютной концентрации самих примесных атомов N, что указывает на необходимость учета в процессе моделирования фотоэлектронных спектров N 1s основного уровня возможность сосуществования в образцах примесных атомов N разных типов в различных пропорциях.

В прикладном аспекте важным результатом работы является обнаружение автором диссертации формирования краевых состояний, аналогичных состояниям свободного слоя *h*-BN-графена, на С-зигзаг краях графена в системах *h*-BN-графен/Co(0001). Как убедительно показывает Бокай К.А., эти состояния становятся спин-поляризованными благодаря спин-зависимому взаимодействию с ферромагнитной подложкой. Таким образом, эпитаксиальный интерфейс *h*-BN-графен/Co(0001) может представлять интерес для спинтроники, а также рассматриваться как модельная система для дальнейшего создания и исследования более сложных В-С-N гетероструктур.

Актуальность темы диссертационной работы определяется как выбранными объектами исследований, методами их синтеза, так и использованными современными методами диагностики материалов, в том числе с использованием установок мега-класса. Уникальные свойства графена открыли широкие возможности для его применения при создании новых электронных и спиновых устройств, что подчеркивает **актуальность** диссертации не только с позиций фундаментальной физики, но и с прикладной точки зрения. В то же время, свойства графена сильно зависят от его структурного совершенства и электронной структуры, которые, в свою очередь, зависят от целого ряда факторов. Функционализация графена на различных металлических поверхностях, также представленная в диссертации, позволяет придать графену новые необходимые функциональные свойства с целью его эффективного использования в электронных и спиновых устройствах. Следует подчеркнуть, что диссертация выстроена очень логично, представляя собой последовательную цепочку исследований, нацеленных на выявление всех факторов, влияющих на формирование кристаллической и электронной структуры латеральных гетероструктур на основе монослоев *h*-BN, чистого и функционализированного графена.

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов и сделанных выводов обеспечивается совокупностью использования современной хорошо апробированной экспериментальной измерительной техники, как лабораторной, так и исследовательских станций на каналах вывода синхротронного излучения, проведением поэтапного синтеза и исследования латеральных гетероструктур на основе монослоев *h*-BN, чистого и функционализированного графена и проведением DFT расчетов, что позволило автору диссертации получить однозначную информацию о формировании их

кристаллической и электронной структуры. Полученные результаты имеют как фундаментальное значение, так и практическую ценность.

Диссертация изложена грамотным языком и хорошо иллюстрирована. Встречаются отдельные опечатки и ошибки. В конце каждой главы сформулированы четкие выводы. При знакомстве с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В гл. 4 отмечается, что “при интеркаляции кислорода работа выхода графена увеличивается, в результате чего сетка видна на изображении РЕЕМ из-за контраста работы выхода между непокрытым Со (светлые области) и интеркалированным графеном (темные области). Когда кислород удаляется из образца, работа выхода графена уменьшается и становится заметно ниже, чем работа выхода Со”. При этом при тщательной детализации разных аспектов исследований, представленных в диссертации, ничего не говорится о возможных значениях работы выхода, просто постулируются факты, на основе которых делаются заключения. Хотелось бы пояснений.
2. На рис. 4.6 приведены XPS спектры, полученные на разных этапах эксперимента, соответствующие спектрам свежеприготовленной системы, после отжига образца в атмосфере кислорода и после удаления интеркалированного кислорода путем отжига в вакууме. Утверждается, что результаты XPS свидетельствуют о восстановлении исходной спектральной структуры при сохранении небольшой части графена в виде квазисвободного. К сожалению, не приводится детальный анализ формы и интенсивностей рассматриваемых спектров, хотя различия в указанных параметрах налицо и утверждение о восстановлении структуры оказывается под вопросом. Кроме того, на основании РЕЕМ исследований делается вывод о том, что оставшиеся участки квазисвободного графена меньше аппаратного разрешения. И в этом вопросе детальный анализ XPS спектров мог бы прояснить ситуацию. Поясните, пожалуйста.
3. В табл. 5.2. приведены основные структурные параметры, определенные в ходе анализа *R*-фактора. Указывается, что в пределах погрешности 0.3%, сжатие решетки графена вблизи В-зигзаг/С-зигзаг границ не обнаружено. Чем определяется величина погрешности и насколько действительно можно считать, что сжатие решетки отсутствует?

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации. Объем и качество полученных экспериментальных результатов, основанных на совершенном владении сложной экспериментальной техникой и глубоком понимании физико-химических процессов в исследованных структурах, свидетельствуют о высокой научной квалификации диссертанта. Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus и докладывались автором на престижных научных конференциях.

Диссертация Бокай Кирилла Андреевича на тему: «Кристаллическая и электронная структура функционализированных слоев графена, h-BN и гетероструктур на их основе» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Бокай Кирилл Андреевич заслуживает присуждения ученой

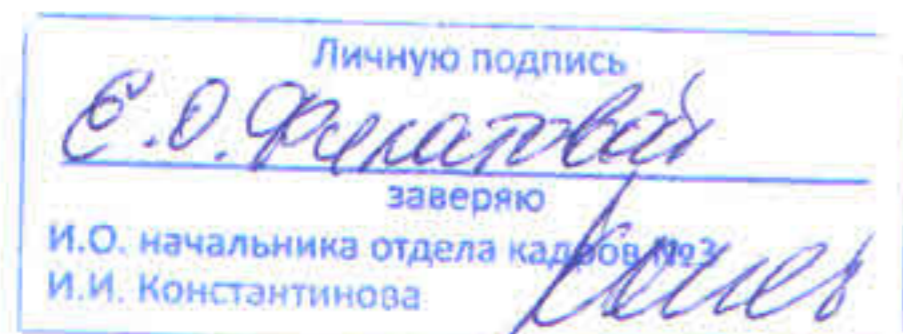
степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета
Доктор физико-математических наук, профессор,
Профессор Санкт-Петербургского
государственного университета



Филатова Е.О.

Дата 23.05.2022 г.



23.05.2022