

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Павлычева Андрея Алексеевича 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.

Актуальность исследования кристаллической и электронной структуры низкоразмерных систем не подлежит сомнению. Уникальные свойства таких систем как графен, гексагональный нитрид бора и гетероструктур на их основе диктуют повышенный интерес, в первую очередь, к особенностям их энергетической структуры, а также к методам их функционализации. Одним из наиболее перспективных методов управления физико-химическими свойствами графена рассматривается замещающее легирование атомами бора и азота. Эффект замещающего легирования зависит не только от сорта замещающих атома, но и от пространственной конфигурации образующегося примесного центра в решетке графена.

Основной целью представленной к защите диссертационной работы является (1) создание новых 2D систем на основе графена и гексагонального нитрида бора на металлических поверхностях с близкими параметрами кристаллической ячейки и (2) последующее определение особенностей их кристаллического и электронного строения. В представленной к защите исследовании К. А. Бокай провел детальное изучение новых систем, таких как N-графен на поверхности Ni/cW(441), латеральной гетероструктуры h-BN – графен на поверхности Co(0001) и других. Для решения поставленной задачи диссертанту потребовалось решить ряд сложных вспомогательных задач, с которыми он успешно справился.

Научная новизна представленной работы определяется не только результатами проведенных экспериментальных и вычислительных исследований, но и значимыми методическими достижениями в изучении указанных систем. В частности, Кириллом

Андреевичем было установлено, что электронная структура монослоя h-BN на поверхности Co(0001) характеризуется заметным спиновым расщеплением π -состояний в точке K зоны Бриллюэна, получена количественная оценка асимметрии распределения примесных атомов в системе В-графен/Ni и установлено, что указанная асимметрия является менее выраженной, чем на поверхности Co(0001). Также диссертант получил целый ряд новых результатов.

Практическая значимость и ценность проведенной диссертационной работы определяется количественными характеристиками исследованных низкоразмерных систем, данными о возможности и перспективности направленной функционализации их свойств, а также разработанными методиками, которые позволяют осуществлять их направленную функционализацию. Полученные результаты наглядно демонстрируют широкие возможности методов фотоэлектронной дифракции и голографии для диагностики низкоразмерных систем, а также указывают путь развития способов управления концентрациями пиридиновых и графитовых N-центров и носителей заряда в N-графене.

Отмечу широкий набор экспериментальных методик, которые были использованы в диссертационной работе для определения кристаллической и электронной структуры исследуемых систем. Так, для анализа кристаллической структуры были применены современные методы дифракции медленных электронов, фотоэлектронной дифракции, сканирующей туннельной микроскопии, фотоэмиссионной электронной микроскопии, микроскопии низкоэнергетических электронов. Для анализа электронной структуры использованы рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением и NEXAFS-спектроскопия (исследования ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения). Удачное сочетание новых экспериментальных методов с теоретическими расчетами, проведенных в рамках метода

теории функционала плотности (DFT) является несомненным достоинством данной работы.

Выносимые на защиту положения являются важными, новыми и актуальными. Отмечу выявление доминирования пиридиновой конфигурации N-центров в N-графене в пространственных областях, где графен прочно связан с никелевой подложкой, и, наоборот, графитовой конфигурации в областях ослабленного взаимодействия графена с подложкой. Достоверность полученных результатов подтверждается тщательным анализом экспериментальных данных. Все данные получены с использованием самых современных научных технологий и являются непротиворечивыми. Представленные результаты всесторонне обсуждались на различных международных и российских конференциях и опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Сделаю следующие замечания/пожелания: 1). Сопоставление структурных параметров системы В-графен/Ni(111), определенных на основе анализа результатов фотоэлектронной дифракции и DFT расчетов и собранных в Табл. 3.1, указывает на хорошее согласие эксперимента с теорией. Исключением является величина $d_{\text{Ct}-\text{Ch}}$, которая характеризует разность высот подрешеток графена. Как автор объясняет это различие и чем связывает природу расхождения? Попутно замечу, что для системы h-BN - графен/Co(0001), согласно данным в Табл. 5.2, все экспериментальные и рассчитанные параметры системы демонстрируют достаточно хорошее согласие.

2) Корректность интерпретации XPS спектров на Рис. 5.3 для системы h-BN - графен/Co не вызывает сомнений. Однако, можно заметить, что в В $1s^{-1}$ фотоэлектронном спектре этой системы со стороны высоких энергий связи наблюдается дополнительная полоса, происхождение которой приписывается shake-up сателлитам. Известно, что такие сателлиты возникают в результате монопольной (В $1s^{-1}\sigma_i^{-1}\sigma_j^{+1}$ или В $1s^{-1}\pi_i^{-1}\pi_j^{+1}$) релаксации валентных электронов при образовании пары «остовная вакансия – быстрый

фотоэлектрон». Такая интерпретация вполне возможна. Однако, в $C 1s^{-1}$ и $N 1s^{-1}$ спектрах такие спутные состояния не наблюдаются. Существуют ли дополнительные доводы в подтверждающие эту интерпретацию.

3) Складывается впечатление, что электронная структура исследуемых систем жестко детерминирована их кристаллической структурой. Можно ли говорить о степени кристалличности исследуемых систем? Какова точность определяемых геометрических параметров? В этом контексте исследования колебательных спектров или спектров комбинационного рассеяния могли бы быть достаточно информативными.

Сделанные замечание ни в коей мере не снижают отличного впечатления от представленной диссертации. Проведено большая научно-исследовательская работа и получены важные результаты. Диссертация написано ясно, четко и логично выстроена.

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.

Член диссертационного совета

Доктор физ.-мат. наук, профессор СПбГУ



Павлычев А. А.

20 мая 2022 г.