

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Виноградова Александра Степановича 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.

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 физике конденсированного состояния и современном научном материаловедении. Диссертационная работа **Бокай К.А.** посвящена разработке новых 2D систем на основе графена и h -BN на металлических поверхностях с близкими параметрами элементарной ячейки, экспериментальному выяснению особенностей их кристаллической и электронной структуры и изучению различного типа примесных центров и дефектов в таких системах и, вне всякого сомнения, является **актуальной**.

Диссертационная работа **Бокай К.А.** состоит из введения, шести глав, и заключения. Она изложена на 166 страницах, включает 44 рисунка и 3 таблицы, а также содержит список цитируемой литературы из 243 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 методы их синтеза на поверхностях монокристаллов переходных металлов и свойства на поверхностях Ni(111) и Co(0001). Здесь также обсуждены литературные данные о влиянии кислорода на интерфейсы графена и h -BN на ферромагнитных металлических подложках и рассмотрены латеральные гетероструктуры h -BN–графен. Вторая глава "*Экспериментальные и теоретические методы*" 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), фотоэлектронной дифракции (PED) голографии (PEH), сканирующей туннельной микроскопии (STM) и дифракции медленных электронов (LEED). Здесь же перечислены научные центры, оборудование которых было использовано в работе, а также достаточно подробно описаны детали проведения в рамках теории функционала плотности (DFT) расчетов атомно-электронного строения для исходных и легированных монослоев графена и h -BN, а также моделирования картин фотоэлектронной дифракции. В третьей – шестой главах приведены экспериментальные результаты по изучению асимметрии распределения

примесей в В-графене на поверхности Ni(111), рассмотрены особенности микроструктуры моно- и поликристаллического графена на Co(0001) при интеркаляции молекулярного кислорода, представлены данные по синтезу латеральных гетероструктур *h*-BN–графен и их атомно-электронному строению на Co(0001), а также рассмотрены свойства N-графена на ступенчатых поверхностях монокристалла Ni. Большинство эмпирических данных подкреплено результатами DFT расчетов.

В целом работу **Бокай К.А.** можно охарактеризовать как оригинальное и успешное исследование атомно-электронных свойств для новых перспективных 2D-систем на основе графена и *h*-BN. Все исследования этих систем на атомно-чистых подложках Co(0001) и Ni(111) выполнены в сверхвысоком вакууме, что обеспечило автору возможность полноценного использования современных поверхностно-чувствительных методов, необходимых для исследования подобных наноструктур – XPS, ARPES, NEXAFS, LEED, PED, PEN, STM и других видов электронной микроскопии (SEM, LEEM, PEEM).

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

- (i) Впервые выполненная количественная оценка асимметрии распределения примесей бора по двум углеродным подрешеткам в системе В-графен/Ni(111), которое менее выражено, чем в аналогичной системе на Co(0001).
- (ii) Образование в графене трещин, проходящих по границам разориентированных доменов при интеркаляция кислорода под поликристаллический графен на поверхности Co(0001). Эффективное окисление подложки Co происходит лишь на участках, не покрытых графеном.
- (iii) Разработанный способ формирования однослойных латеральных гетероструктур *h*-BN–графен на поверхности Co(0001), в которых границы между доменами *h*-BN и графена образованы преимущественно В–С связями в конфигурациях В-зигзаг/С-зигзаг и ВС-зигзаг, первая из которых является более предпочтительной.
- (iv) Образование доменов *h*-BN со структурой (1 × 1) при CVD синтезе латеральных гетероструктур *h*-BN–графен на поверхности Co(0001) способствует строгой ориентации доменов графена в широком диапазоне температур синтеза (430 – 700°C).
- (v) В N-графене, синтезированном на кристаллической поверхности Ni с непланарной морфологией, пиридиновая конфигурация N-центров является доминирующей в тех областях, где графен прочно связан с подложкой Ni, тогда как графитовая конфигурация N-центров преобладает там, где взаимодействие между графеном и подложкой ослаблено, а именно вблизи краев атомных ступеней.

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

Диссертационная работа логично организована, материал изложен понятным и грамотным языком. Литературный обзор служит хорошим введением в последующее описание полученных научных результатов.

В качестве замечаний-вопросов необходимо указать следующие:

1. На стр. 11 утверждается, что " ... технологическое развитие требует понимания таких систем, в которых 2D материалы контактируют с подложками, обладающими нетривиальной топографией." Данный абзац заканчивается словами "... также подтверждает эффективность использования поверхностей с нетривиальной морфологией при изучении свойств легированного графена." **Непонятно, топографией или морфологией?**

2. При обсуждении выражения (2.4) для вероятности процесса поглощения фотона (стр. 39) утверждается "В частности, данное выражение показывает, что вероятность фотовозбуждения пропорциональна поляризации падающего излучения." **Непонятно.**

3. На стр. 46 при описании возможностей NEXAFS спектроскопии сообщается, что «Регистрация всех спектров производилась путем измерения тока утечки с образца (полного квантового выхода, TEY)...». Между тем известно, что спектры поглощения монослоев лучше регистрировать в парциальном электронном выходе, который обеспечивает их более высокую контрастность. На стр. 54 утверждается, на использованной в работе измерительной станции имеется возможность получения спектров парциального выхода. **С чем связано использование полного электронного выхода для измерения NEXAFS спектров?**

4. При описании монокристалла $cW(411)$ с цилиндрической рабочей поверхностью (стр.57) сообщается "Кристалл был механически изогнут вокруг оси $[1\bar{1}0]$ с радиусом кривизны 15.5 мм и ...". **Каким образом осуществлялся такой изгиб?**

5. На рис. 3.1с (стр. 66) представлены $V 1s$ NEXAFS спектры монослоя h -BN на $Co(0001)$. Сообщается, что "В спектрах также можно различить несколько максимумов, а именно α и β , которые, как правило, указывают на сильную гибридизацию π -состояний h -BN с $3d$ -состояниями металлической подложки [205]". Орбитальная гибридизация – это способ описания ковалентной химической связи. **Интересно, что с чем здесь конкретно взаимодействует и какая связь образуется? В цитируемой работе [205] об этом ничего не говорится. Почему не рассматриваются $N 1s$ NEXAFS спектры монослоя h -BN на $Co(0001)$?**

Сделанные замечания не затрагивают основные результаты и выводы диссертации и не сказываются на высокой оценке работы.

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



Виноградов А.С.

23.05.2022