

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Пудикова Дмитрия Александровича «Особенности синтеза и электронной структуры графена на подложках на основе d- и f- металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

В настоящее время графен в силу присущих ему уникальных электронных и свойств, порожденных его двумерной природой, рассматривается в мировой науке как наиболее перспективный полупроводниковый материал, ориентированный на создание сверхбыстродействующих электронных устройств. Однако уникальными свойствами обладает только монокристаллический графен в свободном состоянии; при выращивании на подложке его свойства существенно модифицируются за счет взаимодействия с электронной подсистемой и кристаллическим полем подложки. В связи с этим изучение электронных и физико-химических свойств графена, выращенного на подложках с несоизмерной с ним кристаллической структурой или малоизученными перспективными методами, такими как метод сегрегации углерода сквозь слои переходных металлов или через фазу карбидизации слоев редкоземельных металлов, представляется интересной в научном и важной в практическом плане задачей.

Актуальность темы

Диссертационное исследование Пудикова Д.А. посвящено решению актуальной и практически важной задачи по изучению механизмов синтеза графена методом CVD на несоизмерной с графеном грани никеля (100), методом сегрегации углерода сквозь тонкие слои переходных (Ni, Co) и через карбидизацию редкоземельных (Gd, Dy) металлов, а также изучению электронных свойств графена на всех стадиях роста. Ключевым вопросом практического применения графена является сохранение им своей уникальной электронной структуры, что дает возможность создавать на его основе нанoeлектронные приборы и внедрять этот материал в производство. Поэтому целенаправленное изучение влияния типа подложки, а также изучения новых методов синтеза графена важно, и ориентирует российскую науку на опережающее развитие наиболее актуальных направлений нанoeлектроники.

В связи с этим диссертационная работа Пудикова Д.А. весьма актуальна, поскольку посвящена сравнительному экспериментальному изучению методов синтеза графена на подложках, представляющих собой монокристаллы или пленки d- и f- металлов. Особое внимание уделяется исследованию электронной структуры синтезированного графена, а также её модификации при помощи интеркаляции атомов благородного металла золота в пространство между графеном и подложкой.

Достоверность научных положений и выводов диссертации подтверждается использованием комплекса самых современных экспериментальных методов фотоэлектронной спектроскопии, реализуемых в новейших установках Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета и Центра синхротронного излучения BESSY-II (г. Берлин), работой в сверхвысоковакуумных условиях на атомно-

чистых поверхностях, выращиванием и характеристикой пленочных структур непосредственно в высоком вакууме, воспроизводимостью экспериментальных результатов, грамотным сопоставлением результатов с литературными данными.

В диссертации получены следующие результаты, характеризующиеся **научной новизной**:

1. Подобраны оптимальные параметры и осуществлен синтез графена методом CVD на подложке Ni(100), имеющей несоответствующую ему кристаллическую структуру. Детально изучены кристаллическая и электронная структура полученного графена, проведено сравнение с изученным ранее графеном на подложке Ni(111). Проведено исследование изменений дисперсионных зависимостей и дифракционных картин, вызванных интеркаляцией монослоя атомов золота.

2. Разработан и использован метод синтеза графена, основанный на механизме сегрегации атомов углерода через слой переходного металла, нанесенный на графитовую подложку. Экспериментально изучены закономерности синтеза, получена зависимость параметров синтеза от используемого металла (Ni или Co) и типа подложки (монокристаллический или пиролитический графит). Показано, что при использовании пленки кобальта, нанесенной на монокристаллический графит, можно синтезировать высокоупорядоченный графен с доменами большой площади, характеризующийся сильной связью с пленкой кобальта. Помимо этого, под графен был интеркалирован монослой атомов золота, что привело к сдвигу точки Дирака в направлении к уровню Ферми, что можно трактовать как получение квазисвободный графена.

3. Экспериментально изучен механизм синтеза графена, основанный на диффузии углерода через слои редкоземельных металлов, нанесенных на графитовые подложки, с одновременной карбидизацией этих слоев. Показано, что вне зависимости от конкретного f-металла (Gd, Dy) формирование графена происходит схожим образом: при температурах отжига до 900-1000°C слой металла превращается в карбид, и только при температурах порядка 1000-1100°C формируется графен. В обоих случаях дисперсия π состояний графена имела линейный характер в области точки К зоны Бриллюэна, но в то же время точка Дирака была смещена на 1-2 эВ от уровня Ферми, что можно приписать переносу заряда с подложки на графен.

Практическая значимость работы основана на том, что исследованные методы синтеза на пленках металлов, нанесенных на графит, являются надежными, воспроизводимыми, и потенциально более простыми в реализации, чем широко распространенный метод CVD. Они могут быть использованы для промышленного производства графеновых устройств, поскольку относительно дешевы и доступны для массового использования. Исследование синтеза графена на поверхности Ni(100), несоответствующей по отношению к графену, позволяет аргументировать требования к идеальности соответствующих граней типа Ni(111), при их использовании в качестве подложек.

Оценка содержания диссертации

Во **введении** обосновывается актуальность, формулируются цель и задачи диссертационной работы, описываются объекты и предмет исследования, приводятся

использованные методы. В нем также сформулированы основные положения диссертации, выносимые на защиту, описываются и кратко обосновываются научная новизна и практическая значимость результатов исследований, сообщаются данные об их апробации и о личном вкладе автора.

В **первой главе** соискателем проанализирована научная литература по теме исследования и приведены результаты некоторых теоретических и экспериментальных работ, дающих общее представление об объектах исследования: кристаллической и электронной структуре идеального графенового слоя; методах синтеза графена, в том числе CVD и методах, основанные на процессе сегрегации атомов углерода из объема металла; техника интеркалирования благородных металлов и сопутствующие изменения в электронной структуре графена. Делаются выводы об актуальности направления, обосновываются конкретные направления исследований.

Во **второй главе** изложены методические аспекты работы: приведено описание метода фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с угловым разрешением, проанализирован характер информации, получаемой этим методом. Помимо этого, описан метод дифракции медленных электронов, использованный автором для характеристики кристаллической структуры изучаемых систем. Приведены особенности экспериментальных установок, в которых проводились исследования. В целом можно считать, что автор использовал наиболее современные и информативные научные методы, в основном адекватные поставленной задаче диссертации, а также продемонстрировал хорошее понимание физической сути использованных методов эксперимента.

Третья глава посвящена описанию электронной и кристаллической структуры графена, сформированного на подложке Ni(100), имеющей несоизмерную кристаллическую структуру. Приведены данные, относящиеся к процедуре CVD, к условиям и температурным режимам проведения синтеза. Представлены данные о влиянии интеркаляции благородного металла (золота) в пространство между графеном и никелем, проведено сравнение исследуемой системы с графеном, сформированным на подложке Ni(111), имеющей соизмерную кристаллическую структуру.

В **четвертой главе** описан метод синтеза графена, основанный на процессе диффузии атомов углерода с графитовой подложки через нанесенные на нее слои переходных металлов. Детально описаны стадии роста графена, отдельное внимание уделено промежуточным этапам. Проанализирован широкий спектр образцов, в которых использовались различные типы (пиролитический и монокристаллический) графитовых подложек и разные (Ni, Co) металлы. Выявлены и объяснены зависимости изменения температурного режима синтеза от типа подложек и металлов. Детально исследована электронная и кристаллическая структура графена, выращенного данным методом на слое кобальта, нанесенном на монокристалл графита, в том числе после проведения интеркаляции монослоя атомов золота.

В **пятой главе** приведены результаты исследования синтеза графена на поверхности слоя редкоземельного металла, нанесенного на графитовую подложку. Синтез графена происходит одновременно с карбидизацией промежуточного слоя. Детально описаны методика формирования графена и промежуточные стадии роста, изучена электронная и кристаллическая структура сформированного графена.

В **заключении** приводятся краткие результаты работы и основные выводы, сделанные автором.

В целом можно отметить, что в диссертационном исследовании решены несколько важных в научном и актуальных в практическом плане: исследование графена, выращенного на несоизмерной подложке Ni(100) и разработка методов синтеза, основанных на диффузии углерода через металлические пленки, нанесенные на графитовые подложки, причем рост графена протекает одновременно с карбидизацией промежуточных пленочных систем. Эти задачи решены на высоком экспериментальном уровне, с использованием современных технических возможностей и демонстрируют хорошее понимание автором научных аспектов работы.

Замечания по диссертации

Наряду с достоинствами представленного диссертационного исследования, необходимо отметить и имеющиеся недостатки:

1. В экспериментальном плане автор уделяет основное внимание исследованиям с помощью фотоэлектронной спектроскопии, позволяющим получить большой объем научных данных, в то же время в сейчас «золотым стандартом» исследований в области физики графена является метод Рамановского рассеяния, который мог бы прояснить ряд важных вопросов, оставшихся открытыми в диссертации.

2. Методы синтеза графена, основанные на диффузии углерода через пленки, известны еще с середины 80-х годов, из работ Бредли, Тонтегоде, Рутькова. Автор не ссылается на все эти работы, и зря.

3. Карбидизация пленочных структур, использованных для роста графена как промежуточные между графитом и вакуумом, будь то переходные или f-металлы, всегда сопровождается не только изменением кристаллического строения поверхности, но и ее рельефа на наноразмерном уровне. При этом поверхность становится не только несоизмерной графену, но и неплоской. В диссертации никак не обсуждаются названные эффекты, а они важны и требуют привлечения дополнительных экспериментальных методов для своего решения.

4. В диссертации совершенно не обсуждаются механизмы нуклеации и роста графена, что особенно важно для таких сложных подложек, как выбранные автором пленочные структуры. Из представленных в работе материалов трудно сделать выводы об этих механизмах, хотя их понимание очень важно, особенно в случае перехода к практическому использованию разработанных автором методов.

5. Имеется ряд тонких эффектов в физике графена, относящихся к такому трудно формулируемому представлению как «качество» создаваемого слоя. Это особенно четко проявляется в механизмах интеркалирования, и в каталитических свойствах графена. Так, графена, выращенный методом CVD, скажем на иридии не обладает необходимым «качеством», если температура роста ниже 1600 К, хотя дифракционные картины и электронные спектры никаких различий не демонстрируют. Насколько это важно для практического использования? Данное замечание носит скорее характер пожеланий к будущим исследованиям.

Заключение

Указанные выше замечания не снижают высокого уровня оценки работы. Содержание диссертации и опубликованные материалы, представленные в 6 публикациях, из которых 3 – работы в изданиях, рекомендованных ВАК, в полной мере обосновывают

результаты и выводы, полученные в исследовательской работе в рамках проведенного диссертационного исследования, и соответствуют специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Диссертационное исследование Пудикова Д.А. является законченной квалификационной работой и **соответствует** требованиям ВАК Министерства образования и науки России. Автор диссертации «Особенности синтеза и электронной структуры графена на подложках на основе d- и f- металлов» Пудиков Дмитрий Александрович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
Галль Николай Ростиславович
Д. ф.-м. н., проф., зав. лабораторией
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
Тел. 812-2927114, gall@ms.ioffe.ru

