

ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. Чернозатонского Леонида Александровича на диссертационную работу Коваленко Станислава Леонидовича «Синтез, легирование и интеркаляция монокристаллического графена на поверхности Ni(111)», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07-физика конденсированного состояния.

Диссертация Коваленко С.Л. посвящена изучению процессов роста, легирования и функционализации графена на поверхности Ni(111). В работе были выполнены экспериментальные исследования в условиях сверхвысокого вакуума с помощью методов физики поверхности (СТМ, ЭОС, ДМЭ), а также проведены теоретические расчеты на основе теории функционала плотности (ТФП).

В настоящее время физика двумерных материалов переживает значительный подъем, инициированный, прежде всего открытием графена. Графен, обладая уникальными физическими свойствами, такими как рекордная подвижность носителей заряда, высокая электро- и теплопроводность, высокая прочность, рассматривается как основа создания многих электронных устройств, а также для использования в фотонике и спинтронике.

Несмотря на значительные достижения в области синтеза и исследования свойств графена на различных подложках, проблема создания масштабируемого метода формирования графена высокого кристаллического качества, выбора подходящих материалов подложки и экранирующего покрытия для сохранения собственных электронных характеристик графена, разработки методов контролируемой функционализации графена к настоящему времени остается нерешенной.

В этой связи диссертационная работа Коваленко С.Л., направленная на поиск возможности синтеза монокристаллов графена больших размеров и высокого кристаллического качества как нелегированного, так и легированного атомами азота на поверхности Ni(111), исследование процессов интеркаляции золота и кислорода в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111), а также установление атомной структуры получаемых систем, несомненно, является актуальной.

В процессе своего исследования автор решал следующие важные задачи:

1. Изучение на атомном уровне поверхности Ni(111) на различных этапах формирования графена, включая атомные кластеры, одномерные и двумерные объекты.
2. Определение атомной структуры дефектов в графене, синтезированном на поверхности Ni(111).
3. Определение атомного строения структур типа Gr/Au(O)/Ni(111), возникающих в

результате интеркаляции золота (кислорода).

4. Изучение процессов интеркаляции и установление каналов проникновения атомов интеркалянта в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111).

Диссертационная работа Коваленко С.Л. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы.

Во введении представлена область исследований, обоснована актуальность поставленной цели и сформулированы задачи работы. Также сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, кратко описано содержание диссертации.

В первой главе диссертации автор приводит подробный анализ литературы по проблеме синтеза графена на металлических поверхностях. Приводится классификация различных методов синтеза, описаны их достоинства и недостатки. Обоснован выбор монокристаллической поверхности Ni(111) в качестве подложки. В конце главы делается постановка задачи для исследований.

Во второй главе описаны использовавшиеся в работе экспериментальные установки, кратко описаны методы исследования (СТМ, ЭОС, ДМЭ), а также приведены детали теоретических расчетов, выполненных с использованием программного продукта VASP.

В третьей главе рассматривается синтез нелегированного графена на поверхности Ni(111) методом термопрограммированного роста из молекул пропилена. Подробно рассмотрена первая фаза взаимодействия молекул пропилена с гранью (111) никеля при комнатной температуре. На основании данных СТМ и ТФП вычислений показано, что на поверхности формируются цепочечные структуры типа $C_{12}H_{12}$. Далее в главе подробно описаны этапы термопрограммируемого роста графена. Было установлено, что оптимальным условием для формирования эпитаксиального монокристаллического однослойного графена (1×1) на грани Ni(111) является насыщение углеродом приповерхностной области образца и его полное отсутствие на поверхности. В этом случае, продолжительный отжиг образца приводит к последовательному росту эпитаксиальной пленки графена (1×1). Установлено, что на СТМ изображениях синтезированного графена всегда присутствуют яркие объекты, связанные с внедрением в решетку графена атомов никеля. В конце главы представлен схема превращений на поверхности Ni(111), происходящих при синтезе графена и обсуждается механизм формирования графена при термопрограммируемом росте, а также проанализированы факторы, обеспечивающие формирование монокристаллического эпитаксиального однослойного графена (1×1).

В четвертой главе рассматривается синтез на поверхности Ni(111) графена, легированного азотом. В начале главы приведено обоснование выбора молекулы ацетонитрила (C_2H_3N) для синтеза эпитаксиального неразвернутого N-графена методом термопрограммированного роста. Далее в главе представлено экспериментальное и теоретическое исследование морфологии и структуры поверхности на различных этапах ТПР-синтеза N-графена. Показано, что результирующее покрытие поверхности Ni(111) представляет собой однослойный эпитаксиальный монокристаллический N-графен (1×1). Показано, что доля доменов с развернутым графеном не более 0.5 %. На основе исследований сформулирован протокол, гарантировано позволяющий создавать N-графен высокого качества.

Пятая глава диссертационной работы Коваленко С.Л. посвящена проблеме интеркаляции, как легированного, так и нелегированного графена атомами золота и кислорода. Подробно проанализированы атомные структуры, возникающие в процессе интеркаляции. Показано, что в случае интеркаляции золотом как легированного, так и нелегированного графена под углеродным слоем происходит формирование сети петлевых дислокаций, связанных формированием поверхностного сплава Au-Ni. Экспериментально доказано, что интеркаляция приводит к эффективному отщеплению графена от подложки и восстановлению конуса Дирака. Изучение интеркаляции кислородом было мотивировано необходимостью управлением положением конуса Дирака для данной системы, а также исследованием защитных свойств графенового покрытия на никеле. Установлено, что при температуре интеркаляции $120^\circ C$ сначала происходит формирование хемосорбированного монослоя кислорода под слоем графена, а затем формирование двумерного оксида никеля NiO(100). Интеркаляция происходила более интенсивно в областях с развернутым графеном. При интеркаляции при температуре $250^\circ C$ помимо указанных структур наблюдались области к квазисвободным графеном.

Переходя к оценке работы, следует отметить, что Коваленко С.Л. провел весьма ценное и качественное исследование в динамично развивающейся области современной физики, выполненное с использованием современного высокоточного экспериментального оборудования и актуальных теоретических методов.

К работе Коваленко С.Л. имеются следующие замечания и вопросы:

1. В работе порой встречаются ошибки о печатки, которые, впрочем, не мешают пониманию смысла текста;
2. На рис 2.9 представлены СТМ-кадры поверхности Ni(111) со значительным покрытием карбида никеля (Ni_2C). К сожалению, в работе не дано описание атомной

структуры Ni_2C и не приводится никаких доказательств того, что области на СТМ-изображении соответствуют карбиду. Кроме того, не очевидна интерпретация ДМЭ-картины и ее соответствие Ni_2C .

3. Если при экспозиции пропилена 300 Ленгмюр уже происходит полное заполнение поверхности $\text{Ni}(111)$ С-цепочками, то почему при синтезе графена используется экспозиция 500 Ленгмюр?

Сделанные замечания являются второстепенными и не снижают значимости полученных Коваленко С.Л. результатов. Полученные результаты новы и актуальны, полно представлены в престижных российских и зарубежных изданиях, в том числе, в научных журналах из списка ВАК. Апробация работы состоялась на ряде международных и всероссийских симпозиумах и конференциях.

Автореферат и опубликованные автором печатные работы полностью отражают содержание диссертации, а ее название также полностью соответствует проведенному исследованию. Диссертация Коваленко С.Л. является полноценным и законченным исследованием, в котором решены важные проблемы, связанные с синтезом и функционализацией графена.

Диссертация удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Коваленко Станислав Леонидович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07- «Физика конденсированного состояния».

Доктор физико-математических наук, профессор
главный научный сотрудник

отдела новых методов биохимической физики
ФГБУН Институт биохимической физики РАН

01 ноября 2021 г.

Чернозатонский Л.А.

ФИО
Ученая степень
Специальность
Почтовый адрес
Телефон
Адрес электронной почты
Наименование организации
Н.М. Эмануэля РАН
Ученое звание
Должность
Подпись Чернозатонского Л.А.
Удостоверяю:
К.б.н.

Чернозатонский Леонид Александрович
Доктор физико-математических наук
01.04.06- Акустика
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
(495) 939-71-72
chemo@sky.chph.ras.ru
ФГБУН Институт Биохимической Физики имени

профессор
главный научный сотрудник

зам.директора ИБХФ РАН

/А.Н. Голощапов/