

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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.

Актуальность. Исследование физических свойств объектов атомного масштаба является одной из актуальных задач физики конденсированного состояния. Изучению физических свойств графена (двумерного материала, состоящего из атомов углерода, формирующих решетку типа пчелиных сот) в последнее время посвящено большое количество работ. Графен обладает уникальными физическими свойствами, которые позволяют говорить о его возможных применениях в приборах электроники, фотоники, спинтроники, сенсорики, в источниках энергии и аккумуляторах, в составе композитных материалов, в биоприложениях. В связи с этим, разработке контролируемых методов синтеза пленок графена высокого качества на монокристаллических подложках и изучению их свойств в настоящее время уделяется огромное внимание.

Объектом исследования диссертационной работы С.Л. Коваленко являлся графен (нелегированный и легированный атомами азота), выращенный на поверхности монокристалла никеля Ni(111) и функционализированный с помощью атомов золота и кислорода. Следует отметить, что до начала диссертационной работы в других группах проводились исследования тонких углеродных пленок на поверхностях никеля с использованием методов электронной спектроскопии. Однако, большая часть работ была выполнена на тонких пленках никеля, а не на монокристаллических образцах. Кроме того, практически отсутствовала информация об атомной структуре систем C/Ni(111) на разных стадиях синтеза графена, полученная прямыми методами сканирующей зондовой микроскопии высокого разрешения. Отсутствие такой информации не позволяло достоверно объяснить особенности электронной структуры графена, синтезированного на поверхностях никеля в различных условиях (температура подложки, давление напускаемого в камеру газа). В диссертационной работе проведено детальное исследование роста и интеркаляции графена на монокристаллических образцах Ni(111) с использованием комплекса взаимодополняющих современных методов анализа поверхности: сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) атомного разрешения, Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (УФЭСУР), дифракции медленных электронов (ДМЭ). Основной методикой исследования являлась СТМ атомного разрешения. Для анализа экспериментальных данных в группе автора диссертации были выполнены расчеты в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета VASP. Применение теоретических расчетов и

современных экспериментальных методов, дающих прямую информацию об атомной и электронной структуре поверхности, позволило изучить механизмы формирования и структуру пленок графена на монокристаллической поверхности Ni(111) при различных способах синтеза и интеркаляции атомами кислорода и золота. С помощью данных СТМ атомного разрешения впервые были определены оптимальные параметры синтеза, позволяющие выращивать монослойные пленки графена на площадях поверхности Ni(111), сравнимых с размерами образца, а также получена новая информация об особенностях атомной и электронной структуры образцов графен/Ni(111), модифицированных атомами азота, кислорода и золота. В связи с этим, новизна и актуальность выполненной работы не вызывает никаких сомнений.

Структура и основное содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 235 наименований.

Во *введении* автором обоснованы актуальность, цели и задачи работы, выбор объектов и методов исследования; сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту; объяснены их новизна, научная и практическая значимость; отмечен личный вклад автора.

В *первой главе* представлен обзор литературы, в котором описаны структура и свойства графена, особенности синтеза и интеркаляции графена на поверхностях металлов. В конце главы отмечаются основные нерешенные проблемы, отмечается их связь с основными задачами диссертационной работы.

Во *второй главе* приведено описание материалов и методов исследования. Даны описания сверхвысоковакуумных (СВВ) установок, использовавшихся для исследования систем графен/Ni(111). Дано краткое описание особенностей использовавшихся в работе экспериментальных методов исследования (СТМ, ДМЭ, ОЭС, УФЭСУР) и ТФП-расчетов. Описана методика подготовки чистой поверхности монокристалла Ni(111) в СВВ.

В *третьей главе* рассмотрен процесс синтеза графена на поверхности Ni(111) с использованием адсорбции молекул пропилена и отжига при различных температурах. С помощью СТМ атомного разрешения впервые определено влияние различных параметров синтеза на морфологию поверхности; установлена природа различных дефектов, образующихся при термопрограммируемом росте графена на поверхности Ni(111); определены механизмы роста графена и карбидных фаз при различных температурах отжига и концентрациях адсорбированных молекул на поверхности. В ходе исследований, представленных в главе 3, определена оптимальная процедура подготовки поверхности Ni(111), позволяющая синтезировать монослойное покрытие графена размером с подложку.

В *четвертой главе* представлен оригинальный метод синтеза графена, легированного атомами азота (N-графен), основанный на термопрограммируемом росте

с использованием молекул ацетонитрила (C_2H_3N). В главе приведены детальные исследования атомной структуры поверхности N-графена на различных этапах синтеза. С помощью данных СТМ атомного разрешения и ТФП-расчетов впервые определена структура N-центров в графене на поверхности Ni(111).

В *пятой главе* рассмотрены процессы интеркаляции атомов золота в системах графен/Ni(111) и N-графен/Ni(111), а также атомов кислорода в системе графен/Ni(111). Определены механизмы интеркаляции атомов золота и кислорода при различных температурах подложки и степенях покрытия. Определены оптимальные температуры для интеркаляции атомов золота и кислорода в интерфейсы графен/Ni(111) и N-графен/Ni(111). Установлено, что «горячая» ($450^\circ C$) интеркаляция атомов золота под графен на Ni(111) обеспечивает формирование монокристаллического графена размером с подложку. Данные УФЭСУР демонстрируют, что в этом случае графен обладает электронным спектром, характерным для свободновисящего монослоя. Данные СТМ позволили установить многообразие поверхностных реконструкций, формирующихся при интеркаляции атомов золота и кислорода в различных температурных режимах.

В *заключении* сформулированы основные результаты работы и положения, выносимые на защиту.

Новизна и достоверность. Основные результаты, представленные в данной работе и выносимые на защиту, являются новыми и получены впервые автором или при его непосредственном участии. Достоверность полученных результатов и обоснованность выносимых на защиту положений обеспечиваются применением современных методов подготовки и исследования поверхности в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума; использованием современного научного оборудования, позволяющего изучать структуру поверхности с атомарным разрешением; сопоставлением данных, полученных различными взаимодополняющими методами анализа поверхности, между собой и с результатами ТФП-расчетов. Новизна, актуальность и достоверность результатов диссертационной работы не вызывают сомнений и подтверждаются высоким уровнем журналов, в которых они были опубликованы. Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах (Письма в ЖЭТФ, Journal of Physical Chemistry C, Carbon, Physics of Wave Phenomena), рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертационных исследований, а также доложены на ряде крупных российских и международных научных конференций.

Научная и практическая значимость. Полученные в работе результаты дают новую информацию о методиках синтеза легированного и нелегированного графена на монокристаллической поверхности Ni(111) и связи атомной и электронной структуры в системах графен/Ni(111), полученных при различных условиях синтеза. Результаты диссертационной работы представляют несомненный интерес как с фундаментальной,

так и с практической точки зрения. Результаты могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованием поверхностных атомных структур с помощью сканирующей туннельной микроскопии и электронной спектроскопии, а также изучением физических свойств графена (например, МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Институт физики микроструктур РАН, Институт физики твердого тела РАН, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН и других).

Существенных недостатков в работе нет. Вместе с тем, хотелось бы сделать следующие **замечания**, возникшие при чтении диссертации:

1. К сожалению, в работе отсутствуют данные сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Поскольку в диссертации обсуждаются различные структуры графена на поверхности никеля (монослойный графен, N-графен, интеркалированный графен, графеновые пузыри и т. д.) представляют интерес данные СТС, демонстрирующие изменение электронного спектра в исследованных системах. Также представляет интерес сопоставление спектроскопических данных, полученных на одинаковых образцах локальными (СТС) и интегральными (УФЭСУР) методами.
2. Одним из основных результатов работы является разработка процедуры синтеза монослойного монокристаллического графена на больших (сравнимых с размерами образца) участках поверхности монокристалла Ni(111). В связи с этим, могли бы представлять интерес независимые данные об однородности толщины покрытия, полученные на этих же образцах другими методами (например, с помощью микроскопии медленных электронов). В работе для подтверждения монослойности графенового покрытия использовалось отсутствие реконструкции $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ в СТМ-изображениях. Надежность такого подхода стоило бы отдельно пояснить читателю, не ограничиваясь ссылкой на работу [193].
3. На Рис. 4 (в и г) приведено сравнение СТМ-изображений N-центров в графене на Ni(111), рассчитанных для напряжения смещения -750 мВ, и экспериментальных изображений, измеренных при -14 мВ. К сожалению, в тексте не пояснено, насколько корректным является такое сопоставление теоретических и экспериментальных изображений, полученных при заметно различающихся значениях туннельного напряжения.
4. Несмотря на то, что диссертация, в целом, очень хорошо оформлена, в тексте и подписях к рисункам иногда встречаются опечатки и неточности. Например, на Рис. 2.7 (стр. 58) отсутствуют подписи по оси Y, а на Рис. 4.1 (стр. 92), судя по форме Оже-спектров, по оси Y более правильно было бы указать dN/dE , а не интенсивность в относительных единицах.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и несколько не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационная работа является законченным научным исследованием, выполненным на очень высоком уровне. Новизна, актуальность и достоверность результатов не вызывают сомнений. Все положения, выносимые на защиту, представляются обоснованными. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа С.Л. Коваленко удовлетворяет всем требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Чайка Александр Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
специальность 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков
старший научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук
(ИФТТ РАН)

27.10.2021 г.

Почтовый адрес:
ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна д.2,
142432, Россия
Тел.: +7 (496) 522-29-22
e-mail: chaika@issp.ac.ru

Подпись А.Н. Чайки заверяю
Ученый секретарь ИФТТ РАН
кандидат физико-математических наук



А.Н. Терещенко