

 <p>МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА (МГУ)</p> <p>Ленинские горы, Москва, ГСП-1, 119991 Тел.: 939-10-00, 203-65-65 Факс: 939-01-26</p> <p>№</p>	<p>“Утверждаю”</p> <p>Проректор Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова</p> <p>профессор  А.А. Федянин</p> <p>“ 08 ”  2021 г.</p> 
<p>На №</p>	

О Т З Ы В

ведущей организации 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»

Диссертационная работа С.Л. Коваленко посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию процессов роста, легирования и интеркаляции графена на поверхности никеля (111).

Несмотря на то, что с момента пионерских работ Гейма и Новоселова прошло более 15 лет, вопрос о создании бездефектных монокристаллов графена большого размера (1 см и более) остается **крайне актуальным**. Эпитаксиальный рост графена на монокристаллической подложке Ni(111) с небольшим рассогласованием параметров решетки (около 1%) является приоритетным в силу потенциальной возможности роста монокристалла графена размером с подложку.

Практически все методы роста графена на поверхности металлов с использованием углеводородных молекул в качестве источника углерода основаны на диссоциации адсорбирующихся молекул на нагретой поверхности (метод CVD- chemical vapor

deposition) при температуре поверхности металла от 500 до 1200 °С в зависимости от вида металла. Подобный подход, как правило, приводит к формированию на поверхности поликристаллического или многослойного графена. Использованный в диссертационной работе метод термопрограммируемого роста (ТПР), при котором адсорбция углеводородов происходит при достаточно низкой температуре, а синтез графена на поверхности осуществляется путем сегрегации и агрегации атомов углерода при высоких температурах (500-600 °С), дает возможность создавать гораздо более совершенный графен, а также наблюдать шаг за шагом стадии реакции на атомном уровне, применяя метод сканирующей туннельной микроскопии.

Электронная структура (дисперсия электронов) в окрестности К-точки такой углеродной пленки на поверхности Ni(111) отлична от конуса Дирака в силу сильной гибридизации π -электронов углеродной пленки с объемными состояниями подложки, что приводит к возникновению запрещенной щели и параболичности зоны занятых и свободных состояний. Для снятия гибридизации электронных состояний между углеродной пленкой и поверхностью активного металла обычно вводят инертную прослойку (т.е. проводят интеркаляцию), что позволяет восстановить конус Дирака.

На момент начала диссертационного исследования интеркаляция золота и кислорода в интерфейс Gr/Ni(111) была исследована только интегральными методиками: ДМЭ, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов с высоким разрешением (СХПЭЭ-ВР), фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР). Однако атомная структура, возникающая на поверхности систем Gr/Ni(111) и N-Gr/Ni(111) после интеркаляции золота, а также процесс интеркаляции кислорода не исследованы.

В связи с вышесказанным, тема диссертационной работы является **актуальной и представляет широкий интерес.**

Диссертантом получен ряд принципиально новых результатов, в частности, реализован метод термопрограммируемого роста больших, размером с подложку, монокристаллов графена на поверхности Ni(111), идентифицированы атомные дефекты в графене на поверхности Ni(111), возникающие в процессе термопрограммируемого роста, установлены каналы интеркаляции атомов золота в интерфейс Gr/Ni(111), определены места и тип внедрения атомов азота в решетку графена при синтезе из молекул ацетонитрила, установлены на атомном уровне структуры, возникающие в результате интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111).

Полученные результаты расширяют понимание процессов, происходящих на поверхности металлов при взаимодействии с углеводородами, и приводящих, в конечном счете, к росту графена. Наличие внедренных в решетку графена одиночных атомов никеля делает систему Gr/Ni(111) интересной с точки зрения катализа на отдельных атомах (Single Atomic Catalysis – SAC). Методики синтеза монокристаллов нелегированного и легированного азотом графена размером с подложку могут найти применение в промышленных технологиях для создания электронных приборов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации составляет 172 страницы, из них 147 страниц текста, включая 43 рисунка и 2 таблицы. Библиография включает 235 наименований на 24 страницах.

Во введении дается общая характеристика работы. Сформулированы цели и основные задачи исследований. Показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит подробный обзор литературы, в котором описан объект исследования (графен), его свойства и перспективы использования для практических применений. Дается представление о текущем состоянии и степени разработанности методов синтеза графена на различных подложках, а также способы модификации графеновой пленки при помощи легирования и интеркаляции. Показано, что грань (111) монокристалла никеля является перспективной для синтеза монокристаллов графена больших размеров как нелегированного, так и легированного атомами азота, ввиду малой величины рассогласования параметров решеток.

Во второй главе описано использовавшееся экспериментальное оборудование, приводятся схемы экспериментальных установок. В качестве основной экспериментальной методики исследования была выбрана сканирующая туннельная микроскопия, которая является наиболее информативной при исследовании атомной структуры поверхности. Для расшифровки экспериментально наблюдаемых структур применялся метод численного моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП), реализованный в программном пакете VASP. Подробно рассматривается подготовка поверхности Ni(111), основанная на циклах ионного травления и отжига. Показано, что одним из важнейших факторов, влияющих на подготовку образца Ni(111), являются процессы растворения и сегрегации углерода.

В третьей главе рассматривается синтез монокристаллического нелегированного графена на поверхности Ni(111) методом термопрограммированного роста из молекул пропилена (C_3H_6). Установлено, что адсорбция C_3H_6 на поверхность Ni(111) при комнатной температуре приводит к формированию одномерных цепочек со средней длиной 18 Å и поперечным размером около 5.5 Å, содержащих атомы углерода. При экспозиции C_3H_6 дозой 300 Ленгмюр формируется насыщенное покрытие из цепочек и дальнейшая адсорбция пропилена не приводит к изменениям на поверхности. Для определения структуры углеродсодержащих цепочек были выполнены ТФП-расчеты, в рамках которых установлено, что наиболее выгодной является структура $C_{12}H_{12}$.

Показано, что применение алгоритма ТПР для поверхности никеля, частично покрытого карбидом (Ni_2C), приводит к формированию поликристаллического монослойного графена, в котором значительная доля доменов представлена развернутым графеном. В случае полной очистки от углерода поверхности и приповерхностного слоя роста графена не происходит. 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 при ТПР синтезе приводит к последовательному росту эпитаксиальной пленки графена (1×1). Кроме того установлено, что яркие дефекты, наблюдаемые на СТМ изображениях связаны с атомами никеля, внедренными в решетку графена. В конце третьей главы обсуждается механизм формирования графена при ТПР 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, обоснован выбор молекулы ацетонитрила (C_2H_3N) для синтеза эпитаксиального развернутого N-графена методом ТПР. Рассматривается морфология и структура 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 %. С использованием расчетов методом ТФП были проанализированы и идентифицированы азотсодержащие дефекты в графене.

Пятая глава посвящена интеркаляции золота в интерфейсы Gr/Ni(111) и N-Gr/Ni(111), а также интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111). Рассмотрены структуры, возникающие на поверхности Ni(111) при интеркаляции, а также сам процесс интеркаляции.

Установлено, что оптимальная температура интеркаляции золота 450 °С. При температуре ниже 450 °С скорость интеркаляции уменьшается, а при более высоких температурах интеркаляция золота приводит к локальному разрушению графена. Установлено, что при интеркаляции золота локально формируются многоуровневые островки, состоящие из нескольких террас Ni(111), на которых располагаются одноатомные слои золота и графена. Структура областей с интеркалятом представляет собой сеть треугольных петлевых дислокаций под графеном с периодом $24 \pm 25 \text{ \AA}$, что соответствует монослойному покрытию золота или сплаву AuNi с малой долей атомов никеля. Описана так называемая «горячая» интеркаляция, при которой золото напыляется на поверхность Gr/Ni(111) при температуре интеркаляции (450 °С). Установлено, что данный метод позволяет интеркалировать золото в любых субмонослойных количествах без формирования островков золота на поверхности Ni(111). Установлено два канала проникновения золота под графен. В первом из каналов Ni-дефекты выступают в роли центров внедрения золота, второй канал – атомные ступени Ni(111).

Показано, что при интеркаляции кислорода при температуре 120 °С вначале формируются области со сжатым слоем хемосорбированного кислорода под графеном, однако при увеличении количества кислорода под графеном формируется однослойный NiO(100). Установлено, что интеркаляция кислорода происходит значительно быстрее на доменах развернутого графена. Показано, что интеркаляция кислорода под графен при температуре 250 °С происходит значительно быстрее, чем при 120 °С, при этом

формируются два типа областей с интеркалятом: области со сверхструктурой, соответствующие однослойному оксиду NiO(100) и области с квазисвободным графеном.

Таким образом, автором получен ряд красивых и важных результатов, расширяющих представление о синтезе, легировании и интеркаляции графена на грани Ni(111).

Можно выделить следующие **основные результаты** диссертации.

1. Разработаны сверхвысоковакуумные методы синтеза монослойной эпитаксиальной пленки углерода с атомной структурой графена (1×1) на поверхности Ni(111). Синтез нелегированной пленки включает в себя адсорбцию пропилена при комнатной температуре с последующим отжигом образца при 500 °С. Синтез азотированной углеродной пленки с концентрацией азота 0.1÷0.4 % включает в себя адсорбцию ацетонитрила при температуре (-15÷0) °С, флэш-прогрев образца до 140 °С и отжиг при 400 °С. Формирование монокристалла графена размером с подложку достигается путем интеркаляции золота в интерфейс Gr/Ni(111).

2. Установлено, что атомные дефекты в монослойной эпитаксиальной углеродной пленке со структурой графена на поверхности Ni(111) представляют собой, в основном, одиночные атомы никеля в бивакансии. В азотированной углеродной пленке азот входит в решетку не только в виде отдельных атомов, но и в виде кластеров из двух и трех атомов.

3. Показано, что проникновение золота под углеродную пленку (интеркаляция) и формирование интерфейса Gr/Au/Ni(111) происходит через атомные Ni-дефекты в графене и графен на ступенях Ni(111). В результате снимается гибридизация π -электронов монослойной углеродной пленки с d -электронами никеля и дисперсия электронов в пленке становится линейной, что характерно для свободного графена.

4. Установлено, что на начальной стадии процесса интеркаляции кислорода в межслоевое пространство Gr/Ni(111) структура интерфейса описывается разупорядоченной решеткой (2×2)-O, в насыщенном состоянии – монослоем NiO(100).

По диссертации имеются некоторые вопросы, замечания и пожелания.

1. При описании процесса адсорбции пропилена на поверхность Ni(111) при комнатной температуре, утверждается, что линейные объекты на поверхности состоят из углерода, однако зависимость интенсивности оже-линии углерода от дозы пропилена не представлена.
2. Чем обусловлена температура 500 °С для ТПР-синтеза нелегированного графена и 400 °С для ТПР-синтеза графена, легированного азотом?
3. На странице 80 обсуждаются одиночные дефекты в слое графена. На каком основании полагается, что одиночные дефекты связаны с внедрением отдельных атомов Ni в графен, и как они образуются? К сожалению, в работе не приведены таблицы расчетных СТМ-изображений для различных моделей Ni-дефектов.

4. При описании параметров травления ионами аргона на стр. 67 указаны только энергия ионов и время травления, а плотность тока не указана.
5. Не ясна процедура определения дозы адсорбции для различных газов.
6. В работе имеются опечатки:
 - стр. 87(в стыковки → в стыковке)
 - стр. 107 (начинают встречаются→ встречаться)
 - стр.111 (не смотря на то → несмотря на то)
 - стр. 114 (по мимо → помимо)
 - стр. 115 пропущена скобка “) ” после “см. работу [163]”
 - стр. 115 (при чём → причём)
 - В гамильтониане (1.1) в члене под знаком второй суммы пропущен множитель $b_{\sigma j}$

Сделанные замечания не изменяют общую положительную оценку работы и не снижают ее научной ценности.

В целом, диссертация С.Л. Коваленко является самостоятельным завершённым оригинальным научным исследованием, достоверность результатов и обоснованность выводов не вызывают сомнений.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных методов подготовки и исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума; использованием оборудования, позволяющего изучать структуру поверхности с атомной точностью; сопоставлением данных, полученных различными методами; согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами из первых принципов.

Полученные в диссертации результаты являются новыми, что подтверждается их опубликованием в виде 5 статей в ведущих российских и международных рецензируемых журналах из списка Web of Science, в том числе в Carbon, Journal of Physical Chemistry C, Письма в ЖЭТФ, Physics of Wave Phenomena. Результаты работы докладывались на многих престижных российских и международных семинарах и конференциях.

Полученные в диссертации результаты соответствуют специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

По актуальности тематики, обоснованности выводов, новизне положений и достоверности полученных результатов диссертационная работа С.Л. Коваленко «Синтез, легирование и интеркаляция монокристаллического графена на поверхности Ni(111)» полностью отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 11.09.2021), а ее автор, Коваленко Станислав Леонидович, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. – физика конденсированного состояния.

Доклад С.Л. Коваленко по материалам диссертации заслушан и обсужден на семинаре кафедры квантовой электроники физического факультета МГУ 01 ноября 2021 г. № 876.

На семинаре присутствовало 20 человек. Из них д.ф.-м.н. 6 чел., к.ф.-м.н. – 10 чел. Отзыв дан ведущим научным сотрудником кафедры квантовой электроники, доктором физико-математических наук Орешкиным Андреем Ивановичем и утвержден на заседании кафедры 01 ноября 2021 г., протокол № 7.

Ведущий научный сотрудник
кафедры квантовой электроники
физического факультета МГУ
доктор физико-математических наук (01.04.10 - «Физика полупроводников»),
Орешкин Андрей Иванович
Адрес: 119991 ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.
Ломоносова, дом 1, строение 2, Физический факультет
Телефон: +7(495) 939-25-02
Адрес электронной почты: oreshkin@spmlab.phys.msu.ru

Согласен на передачу персональных данных.

А.И. Орешкин

Заведующий кафедрой квантовой электроники
физического факультета МГУ
профессор,
доктор физико-математических наук

Владимир Иванович Панов

Подписи А.И. Орешкина и В.И. Панова удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета Физического факультета МГУ,
профессор, доктор физико-математических наук,
профессор кафедры общей физики
Карavaев Владимир Александрович
«02» ноября 2021

