

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Костограда Ильи Алексеевича

**«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА МЕДИ И ПЕРЕНОСА ГРАФЕНА НА ПОЛИМЕР»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа Костограда Ильи Алексеевича «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА МЕДИ И ПЕРЕНОСА ГРАФЕНА НА ПОЛИМЕР», посвящена исследованиям роли совместного влияния параметров синтеза и свойств медной подложки на рост и адгезию графена, а также определение механизмов, приводящих к изменению свойств графеновых плоскостей при переносе с медной подложки на термополимер.

Актуальность темы работы связана как с важностью научных исследований в этой области (создание поликристаллических графеновых пленок с заданным размером 2D кристаллов, качество графена, получаемого на подложках, которое определяется не только параметрами синтеза, но также существенно зависит от структуры подложки и способов её предварительной обработки, развитием методик получения монокристаллической медной подложки из поликристаллической с различной ориентацией путем ее термической обработки в условиях близких к фазовому переходу жидкость-кристалл, расширением экспериментальной базы режимов термического синтеза графена на меди), так и с практическими приложениями (например, разработкой и созданием прозрачных нагревательных элементов и термоакустических преобразователей).

Научная новизна работы состоит в решении следующих задач:

1. Развита методика APCVD синтеза, позволяющая получать сплошные и островковые пленки однослойного и многослойного графена на медной подложке.
2. Впервые экспериментально показано, что при отжиге медной фольги (Alfa Aesar 13382) толщиной 25 мкм происходит формирование кристаллических зерен с преимущественной

ориентацией (001) к поверхности при размерах 50-200 мкм, и с ориентацией (111) при размере более 1000 мкм.

3. Экспериментально показано изменение формы графеновых кристаллов в зависимости от соотношения расходов газов CH_4 к H_2 в смеси синтеза.

4. Впервые экспериментально показано, что основными факторами, приводящими к повреждению графеновых пленок и увеличению их сопротивления при переносе методом горячего прессования на полимер ПЭТ/ЭВА с механическим разделением, являются: температурное напряжение системы «полимер – графеновый слой», формирование газовых пузырей на интерфейсе «графен – термополимер», деформация образцов при разделении.

5. Экспериментально показано, что при механическом разделении существенную роль играет ориентация зерен медной подложки, на которой сформирован графен.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в определении оптимальных параметров термического синтеза однослойных и многослойных графеновых структур (температура синтеза, расход метана, расход водорода), определении основных теплофизических механизмов, влияющих на изменение сопротивления графеновых пленок. Проведенные исследования позволяют получать графен-полимерные композиты с сопротивлением от 1,5 до 8 кОм/кв. Данные композиты могут быть использованы в качестве гибких и прозрачных электродов и нагревателей, чувствительных элементов в различных сенсорах, а также в качестве термоакустических элементов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных методов измерений, проведением калибровочных измерений, анализом погрешностей и воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов.

Личный вклад состоял в подготовке и проведении всех представленных в диссертации экспериментов, обработке, анализе и интерпретации результатов, теоретическом анализе, подготовке статей для публикаций в рецензируемых журналах и докладов на конференциях.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследований, определена научная новизна работы и представлены основные положения, выносимые на защиту. В первой главе представлен обзор литературы по темам синтеза графена различными методами и методам переноса графена на полимеры. Во второй главе на основании литературного обзора методов анализа графена, с использованием стандартных способов обработок изображений, разработана методика,

позволяющая исследовать кристаллическую структуру медной подложки, определить качество графеновых покрытий и степень его переноса на термополимер. В заключительной части второй главы представлен подход, использованный в данной работе для аттестации синтезированного графена. С помощью оптической микроскопии с окислением подложки определялась степень покрытия меди графеном, количество зародышей на единицу площади, форма и размер графеновых кристаллов. Третья глава посвящена экспериментальному исследованию процессов рекристаллизации меди при отжиге в условиях синтеза графена. В заключении третьей главы сформулированы основные результаты. Показано что путем предварительной термической обработки можно добиться поликристаллической структуры зерен, ориентированных в направлениях близких к (100), либо монокристаллической пленки с ориентацией (111). Показано, что скорость роста зерен зависит от температуры и состава атмосферы. Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию условий термического CVD синтеза, влияющих на формирование графена на медной подложке. Согласно модели термического CVD синтеза, представленной в литературе, метан адсорбируясь на поверхности меди, под действием высокой температуры, разлагается на углеводородные радикалы, рекомбинирует в димеры и встраивается в графеновую плоскость. Таким образом, для синтеза основными параметрами являются температура, потоки метана и водорода к поверхности подложки, которые определяют скорости сорбции, десорбции, реакции разложения углеводородов на поверхности меди и процессы диффузии. Пятая глава посвящена исследованию механизмов, приводящих к изменению электрического сопротивления графеновых плоскостей при переносе с медной подложки на термополимер. Для этого были синтезированы образцы однослойного и многослойного графена со сплошным покрытием.

В заключении диссертации сформулированы основные результаты работы:

- развита методика APCVD синтеза графена на медной подложке с использованием метана, аргона и водорода, позволяющая получать сплошные и островковые графеновые пленки с различными степенью покрытия, степенью дефектности $I(D)/I(G) = 0,01-0,33$ и количеством слоев; экспериментально показано, что в зависимости от соотношения расходов газов метана и водорода в смеси синтеза графеновые 2D-кристаллы меняют свою форму с произвольной на симметричную гексагональную;
- определены термодинамические параметры для оптимальных условий синтеза; с использованием модели Джонсона - Мела - Аврами – Колмогорова, приведенной к двумерному виду, определены скорости роста ($v = 2,22-3,03$ мкм/мин) и интенсивности зародышеобразования ($J = 0,021 - 0,023$ мкм⁻²мин⁻¹) графеновых 2D-кристалло; по

полученным экспериментальным данным определена энергия активации роста графена (1,17 эВ);

- в результате исследования эволюции текстуры поверхности медной фольги Alfa Aesar 13382 в процессе её термической обработки в атмосфере водорода при температурах, близких к точке плавления меди, обнаружено, что в течение 30 мин отжига исходно произвольно ориентированные зерна меди со средним размером 12 мкм увеличиваются до размеров 150 - 250 мкм и приобретают выделенную ориентацию (001) к поверхности. Дальнейший отжиг приводит к росту зерен до размеров порядка миллиметра с доминирующей ориентацией (111); на начальном этапе отжига скорость роста зерен составила порядка 3 мкм/мин, что по оценкам соответствует скорости самодиффузии меди в данных условиях;

- установлено, что основными факторами, приводящими к повреждению графеновых пленок и увеличению их сопротивления при переносе методом горячего прессования на полимер ПЭТ/ЭВА с механическим разделением, являются: температурное напряжение системы «полимер – графеновый слой» ($\Delta R/R \sim 0,5$), а также формирование газовых пузырей на интерфейсе «графен – термополимер» ($\Delta R/R \sim 3$), деформация образцов при разделении ($\Delta R/R > 7$). Степень переноса графена с поверхности меди для зерен, соответствующих основным кристаллографическим направлениям, меньше, чем для зерен с промежуточными ориентациями.

Публикации. Основные научные результаты работы изложены в 9 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 138 страниц с 49 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 146 наименования.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. Утверждение в диссертации, что «взаимодействие граничных атомов графеновых 2D-кристаллов с медной поверхностью приводит к изменению формы графеновых 2D-кристаллов» не очень понятно. Дело в том, что даже свободные 2D-кристаллы графена могут иметь различную форму (в зависимости от температуры, поверхность может быть покрыта различными «рип-пленочными» структурами). Поэтому граничные атомы, при любом взаимодействии с любыми другими атомами также изменяют форму. Поверхность любых 2D-кристаллов (не только графена) всегда имеет «наношероховатую» структуру.

2. По мнению оппонента, теплофизическая часть диссертации особо не выделена. Некоторые решенные в работе задачи являются тепловыми, но их прямое отношение к специальности 01.04.14 не подчеркнуто.

3. Для расчета частоты нуклеации и скорости роста отдельных графеновых кристаллов в диссертации использована модель Аврами-Колмогорова, приведенная к двумерному виду, которая позволяет связать скорость роста графенового покрытия со скоростью роста индивидуальных зародышей и частотой зародышеобразования, и описывает данный процесс, не разделяя на стадии. В рамках данной модели предполагается, что концентрации углерода на поверхности постоянна, а скорость роста графеновых кристаллов (скорость движения границы) можно считать постоянной. Более того, ввиду высокой подвижности и большого количества атомов углерода на поверхности меди процесс нуклеации можно считать пуассоновским. Конечно, в настоящее время такой подход часто используется для анализа роста наноструктур на различных поверхностях. Вместе с тем следует особо подчеркнуть, что концентрация атомов углерода вблизи поверхности зависит от его переноса из объема, а это определяется весьма тонкой кинетикой в квазикнудсоновском слое. Во-вторых, в последние годы стало ясно, что процессы генерации новой фазы при гетерогенной нуклеации, возможно, не являются марковскими (тем более, пуассоновскими). Это следует иметь в виду при использовании модели колмогоровской кинетики, которая предложена более восьмидесяти лет назад.

Несмотря на сделанные замечания, в целом диссертационная работа Костогра Илья Алексеевича «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА МЕДИ И ПЕРЕНОСА ГРАФЕНА НА ПОЛИМЕР», представляет законченное исследование по одному из важнейших направлений современной науки – изучению влияния различных параметров на синтез графена на подложках и переноса графеновых пленок на полимер, также потенциальному использованию указанных процессов в различных приложениях. Тема работы весьма актуальна, научные положения диссертационной работы достаточно обоснованы, выбранные методы исследования адекватны рассматриваемым процессам. Новизна результатов работы не вызывает сомнений, выводы диссертационной работы и рекомендации также весьма обоснованы. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Публикации, приведенные в списке литературы, правильно отражают результаты исследований и выводы, изложенные в диссертации.

Таким образом, диссертация Костогра Илья Алексеевича «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА МЕДИ И ПЕРЕНОСА ГРАФЕНА НА ПОЛИМЕР» соответствует критериям,

установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней (п. 9), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры низких температур, заведующий
лабораторией Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, г. Москва,
Красноказарменная улица, д. 14,
тел. 8 (495) 362-75-56,
asdmitriev@mail.ru



Александр Сергеевич
Дмитриев

28 октября 2020 г.

Дергачев

