

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 учёной степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Актуальность работы

Графен это относительно новый материал, который обладает уникальными электрофизическими свойствами, высокой теплопроводностью, оптической прозрачностью и механической прочностью, что делает его интересным для многих приложений. Материалы из графена на полимерных подложках могут быть применены для создания элементов гибкой электроники, таких как гибкие сенсорные и люминесцентные экраны, прозрачные нагреватели, термоакустические и другие устройства. Для любого из вышеупомянутых применений необходимо иметь технологии контролируемого синтеза графена и разработанные способы его переноса на подложки разных типов полимеров. Актуальность диссертационной работы обусловлена, необходимостью разработки методик синтеза и переноса графена и понимания происходящих при этом теплофизических процессов.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и поставлены задачи исследования.

На мой взгляд, цель работы сформулирована недостаточно широко и включает три достаточно разных локальных задачи, связанных с изучением влияния условий отжига на структуру медной подложки, определение влияния параметров синтеза на рост графена, а также изучение условий переноса графеновых пленок с медной подложки на полимер. В этом разделе также рассмотрена практическая значимость диссертации и вклад в нее автора; сформулированы положения, выносимые на защиту; представлены сведения об апробации работы.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором анализируется структура графена, CVD методы синтеза графена, обсуждается механизм роста графена на медной фольге и методы переноса графена с фольги на полимерную пленку. На основании рассмотренных литературных данных сделано заключение о целесообразности использования метода CVD синтеза при атмосферном давлении, исследовать влияние температуры синтеза и концентрации газов на структуру графеновых слоев. Отмечается необходимость исследования текстуры медной фольги при температурах близких к температуре плавления меди. Автор указывает, что необходимо для достижения целей диссертации необходимо

определить оптимальные условия переноса графеновой пленки с меди на полимер методом горячего прессования. Указание на необходимость диагностики графена на разных подложках, на мой взгляд, является очевидной и не может быть целью работы.

Во второй главе диссертации представлена схема установка синтеза графена, описаны параметры синтеза. Синтез проводится при давлении близком к атмосферному в газовой среде аргон-водород-метан. Автор указал, что потоки аргона имеют ламинарное течение и составляют $\sim 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ на подготовительном этапе. Однако автор забыл указать параметры расхода газов и диапазон изменения концентрации метана во время синтеза. В этой же главе описано получение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) синтезированных углеродных материалов. Образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии, которую автор некорректно называет «СЭМ» и при этом нет информации по марке микроскопа. Для измерения состава образцов автор, по видимому, использует метод EDX, который представлен без описания как метод «ЭРС». Авторы утверждают, что видят различие по содержанию кислорода в образцах, однако при этом обзорные спектры не приводятся. Автором предложена и разработана методика дифракции отражённых электронов (ДОЭ/EBSD) для исследования кристаллографической направленности кристаллитов меди. По крайней мере, в диссертации практически нигде не указывается участие третьих лиц в проведении работы. В третьей главе диссертации описана технология переноса графена с медной подложки на полимер ПММА и ПЭТ/ЭВА. Креативность автора заключалась в использовании для переноса графена ламинатора и пленки для ламинирования.

Третья глава полностью посвящена исследованию влияния условий отжига на изменение структуры медных подложек. Рассмотрена эволюция размера и кристаллографической ориентации медных зерен в зависимости от температуры, времени и атмосферы отжига медной фольги. Эксперименты автора показывают, что при отжиге в атмосфере водорода средний размер зерен достигает больших значений, чем в атмосфере аргона. Увеличение времени отжига до 600 минут в атмосфере H_2 , при температуре 1070°C , приводило к образованию зерен размерами более 1000 мкм с ориентацией (111). Интересной и полезной является оценка диффузии кислорода и водорода, при отжиге.

В четвертой главе диссертации изложены результаты исследования влияния концентрации метана, водорода и температуры синтеза на площадь покрытия и качество графена, формирующегося в условиях термического CVD синтеза на медных подложках. Автор указывает, что при некоторых соотношениях концентраций водорода и метана изменяется форма графеновых 2D-кристаллов, хотя сной структурной модели этого изменения не представлено. Предположение, что изменение формы связано с пассивированием краев графеновых 2D-кристаллов атомами водорода, либо атомами медной подложки, при различных режимах синтеза, на мой взгляд, химически маловероятно.

Для определения скорости роста и интенсивности зародышеобразования графеновых 2D-кристаллов автор предлагает использовать модель Джонсона - Мела - Авраами – Колмогорова, приведенную к двумерному виду. В работе экспериментально определена энергия активации роста графена (1,17 эВ). Важно отметить, что полученное значение находится в хорошем согласии с результатами теоретических расчетов и экспериментальными работами других авторов.

В пятой главе представлено экспериментальное исследование влияния условий переноса графена с медной подложки на полимерные пленки по результатам измерения электрического сопротивления. Авторы называют полученный материал композитом, хотя это, по моему мнению, не корректно. Проведено сравнение проводимости полимер-графеновых пленок, полученных методами спин-коатинга и горячим прессованием с использованием ПММА и ПЭТ/ЭВА, соответственно. Экспериментально получена зависимость сопротивления слоя графена от температуры запекания для полимера ПЭТ/ЭВА. Авторами предположено, что имеется три основных механизма повреждения графеновых пленок при переносе: термическое расширение и сжатие системы полимер – графеновый слой, формирование газовых пузырей на границе раздела графен – термополимер и деформация образцов при механическом разделении.

В заключительном разделе сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

На основе анализа содержания диссертации можно заключить, что работа написана в классическом стиле, включая описание современного состояния исследований, методы синтеза и диагностики графена и изучение особенностей переноса графена на слой прилипшего полимера. Следует отметить скрупулезность подхода автора в выяснении вопросов связанных с синтезом графена.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Методом CVD атмосферного давления отработана методика синтеза графеновых слоев на медных подложках при атмосферном давлении. Оптимизированы условия синтеза слоев графена и изучено влияние параметров синтеза на кинетику формирования и структуру графена.

2. Проведено экспериментальное исследование отжига медной подложки и обнаружено, что в фольге 25 мкм, используемой для синтеза графена, термически наиболее стабильной структурой медных зерен является ориентация (111).

3. Разработана методика переноса графена с медной подложки на термопластик. Сделаны предположения о причинах возникновения дефектов в перенесённых графеновых пленках и их влияние на сопротивление образцов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложенные методики синтеза графена и его переноса на полимерные подложки позволяет получать электропроводящие поверхности на оптически

прозрачных пленках. Эти методики могут оказаться востребованы для создания сенсоров, экранов, детекторов излучения и в других современных устройствах.

Заслуживает внимания попытка авторов описания кинетики роста графенового покрытия с помощью модели Джонсона – Мела – Аврами – Колмогорова.

В ходе обсуждения результатов автор диссертации проводит сопоставление с данными полученными другими авторами. В большинстве случаев наблюдается хорошее согласие. Полученные результаты и выводы, сформулированные в диссертации, являются **достоверными** и полностью обоснованными.

Замечания по диссертационной работе:

1. Одной из основных целей работы является определение условий отжига медной фольги и его влияния на рост графена. Если первая часть этой цели достаточно адекватно описана и представляет определенный научный интерес, то вопрос о влиянии отожжённой медной пленки на формирование графена, по крайней мере, четко не представлен.
2. Каково влияние зерен медных кристаллитов на синтез графена? Образование графеновых гексагональных зерен показывает, что яркой анизотропии взаимодействия графена с медной подложкой нет.
3. Авторы указывают на возможные примеси и дефектность на границе медных кристаллитов, что приводит к повышению зародышеобразования графена. Но доказательств влияния кристалличности структуры или наличия примеси нет.
4. Авторы ошибаются, предполагая наличие сильных химических связей краев графена с медной подложкой.
5. Автор предположил, что вероятность зародышеобразования и роста слоев графена описывается уравнением Аврами-Колмогорова в двумерном приближении. В результате представлены оценки скорости роста графена, но как эти данные получены не ясно. Не предложено никаких закономерностей роста графена, которые могли бы быть сопоставлены с экспериментом.
6. В работе для определения сопротивления полученных графен-полимерных пленок авторы применяют двухзондовый метод измерения. Однако в таких случаях принято использовать четырехзондовый метод (метод Ван дер Пау), чтобы исключить влияние контактного сопротивления.

Отмеченные недостатки не снижают общую высокую оценку работы. Автореферат полностью отражает содержание, результаты и выводы диссертации. Результаты с необходимой полнотой освещены в работах, опубликованных в ведущих научных журналах (входящих в перечень ВАК), а также доложены на российских и международных конференциях.

Диссертационная работа Костогруда Ильи Алексеевича "Экспериментальное исследование процессов термического синтеза графена на меди и переноса графена на полимер" представляет собой законченную научно-квалификационную работу, и соответствует всем требованиям п. 9 "Положения о присуждении учёных степеней",

утверждёнными Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. Костогруд Илья Алексеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), доктор физико-математических наук, профессор.

Окотруб Александр Владимирович

" 10 " 11 2020 г.

630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3. ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, тел. 330-53-52, E-mail: spectrum@niic.nsc.ru.

Я, Окотруб Александр Владимирович, даю своё согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Костогруда Илья Алексеевича, и их дальнейшую обработку.

Подпись Окотруба А.В.
заверяю Геращенко О.А.
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 10 " 11 2020

