



125412, Москва
ул. Ижорская, 13, стр. 2
Телефон: (495) 485-83-45
Факс: (495) 485-99-22

“УТВЕРЖДАЮ”
Зам. директора
по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки
Объединенного института высоких температур
Российской академии наук
д.ф.-м.н.
А.В. Гавриков
ноября_ 2020 года



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Костограда Ильи Алексеевича

"Экспериментальное исследование процессов термического синтеза графена на меди и переноса графена на полимер", представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Актуальность темы

Диссертационная работа Костограда И.А. относится к современной и активно развивающейся области науки и техники - нанотехнологии. В рамках данного направления особую актуальность приобретают фундаментальные и прикладные задачи, направленные на разработку новых типов наноматериалов и методов их получения. Объектом исследования в данной работе является пленка графена на меди. В последнее время графен больших размеров вызывает значительный интерес благодаря своим свойствам, таким как высокая проводимость, механическая прочность, термическая стабильность, оптическая прозрачность. Одним из перспективных методов синтеза пленки графена является термическое осаждение из паровой фазы при атмосферном давлении (AP-CVD). Высокотемпературные процессы AP-CVD широко применяются в различных технологиях

производства тонких пленок, таких как твердотельные электронные устройства, в частности, высококачественные эпитаксиальные полупроводниковые пленки для кремниевых биполярных и металл оксидных полупроводниковых транзисторов. Благодаря этому методу также можно получать графеновые пленки высокого качества, этот метод обладает отличной возможностью масштабирования. Изучению аспектов этого подхода посвящена первая часть данной работы. Устройства на основе графена демонстрируют высокий потенциал для применения в гибкой электронике, оптоэлектронике и создании энергетических устройств накопления. Однако чтобы применять графен, выращенный методом AP-CVD на металлической подложке, в большинстве случаев его необходимо переносить с металлической подложки на непроводящую поверхность, например полимерную. Особенности данного подхода исследуются во второй части этой диссертации. В связи с этим диссертационная работа Костогра И.А., посвящённая исследованию процессов термического синтеза графена на меди методом AP-CVD и переноса графена на полимер, несомненно, посвящена решению актуальной научной задачи с высоким прикладным потенциалом.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа изложена на 138 страницах с 49 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований.

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна работы, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, а также приведена теоретическая и практическая значимость полученных в работе результатов, и дано обоснование их достоверности. Указан личный вклад соискателя.

В **первой главе** проведён обзор современного состояния исследований по теме диссертации. Описаны свойства графена и перспективы его применения. Представлено сравнение различных методов получения графена таких как: механическое отшелушивание, химическое расслоение графита, восстановление оксида графена, пиролитический метод и графитизация поверхности SiC. Более подробно разобраны особенности синтеза графена методом термического газофазного осаждения (CVD) на металлических подложках, включая плазмохимическое осаждение из паровой фазы. Рассмотрено влияние структуры подложки на CVD синтез графена. В главе отмечается, что вопрос об изменении свойств медной фольги при термообработке в условиях формирования графеновых покрытий остается открытым. Также представлено сравнение различных методов переноса графена с медной подложки на полимеры. Описаны задачи и проблемы, которые необходимо решить в области синтеза и переноса графена.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки и методик анализа графена, использованных в работе. На основе анализа литературы были выбраны методы диагностики. Анализ структуры медной подложки проводился методом дифракции отражённых электронов (ДОЭ). С помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) определялось количество слоев и дефектность полученного графена. Метод оптической микроскопии с окислением медной подложки использовался для определения сплошности синтезированного графенового покрытия и анализа степени переноса графена с медной подложки на полимер. Описан метод измерения электрического сопротивления графен-полимерных композитов. Приведены описания статистической обработки полученных данных.

Третья глава включает результаты экспериментального исследования процессов рекристаллизации меди при отжиге в условиях синтеза графена. Проведено исследование влияния температуры, времени и атмосферы отжига медной фольги на размер и кристаллографическую ориентацию медных зерен. Экспериментально исследован способ отжига медной фольги с созданием температурного градиента вдоль поверхности меди, известный в литературе. Представлено сравнение полученных результатов с данными других авторов. Проведена оценка времени диффузии для водорода, кислорода и самодиффузии меди на характерный масштаб толщины медной подложки.

В четвертой главе представлено экспериментальное исследование условий термического CVD синтеза при атмосферном давлении, таких как температура, концентрация водорода и метана в газовой смеси. Получена карта режимов синтеза однослойного и малослойного графена. Показано, что при малых концентрациях водорода изменяется форма 2D – кристаллов. По полученным данным, используя уравнение Аррениуса, определена энергия активации роста графена. Предложен способ описания кинетики роста графеновых кристаллов с помощью модели Джонсона – Мела – Авраами – Колмогорова, приведенной к двумерному виду. С помощью данной модели определены скорости роста и интенсивности зародышеобразования графеновых 2D-кристаллов. Полученные результаты согласуются с данными представленными в других работах.

В пятой главе проведено сравнение способов переноса графена с медной подложки на полимерную различными способами: методом спинкоутинга на полимер полиметилметакрилата (ПММА) и методом горячего прессования на термополимер полиэтилентерефталат/этиленвинилацетат (ПЭТ/ЭВА) с последующим механическим отделением медной подложки и химическим травлением. Приведены результаты экспериментального исследования влияния условий переноса на электрическое сопротивление графен-полимерных композитов. Представлены зависимости сопротивления полученных графен-полимерных композитов от температуры спекания. Определены механизмы, приводящие к повреждению графеновой пленки при переносе с медной подложки на полимер. Представлено экспериментальное исследование силы взаимодействия CVD графена, синтезированного на медной подложке из метана, с зернами меди, имеющими различную кристаллическую ориентацию относительно поверхности.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы. Список цитируемой литературы содержит источники, удовлетворяющие всем вопросам диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в комплексном исследовании процессов термического синтеза графена на медной подложке и переноса графена на полимер:

1. Впервые экспериментально показано, что при отжиге медной фольги толщиной 25 мкм происходит формирование кристаллических зерен с преимущественной ориентацией (001) к поверхности при размерах 50-200 мкм, с ориентацией (111) при размере более 1000 мкм.
2. Экспериментально подтвержден механизм взаимодействия графеновых 2D-кристаллов с медной подложкой определяющий их симметрию, при росте в условиях термического разложения метана при атмосферном давлении.
3. Впервые определены механизмы возникновения дефектов графеновых пленок при переносе на термополимер с механическим разделением, и определен их вклад в сопротивление образцов.

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

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате проделанной работы, определены оптимальные параметры термического синтеза однослойных и многослойных графеновых структур (температура синтеза, расход метана, расход водорода). Определены основные теплофизические механизмы, влияющие на изменение сопротивления графеновых пленок, при переносе на термополимер методом горячего прессования. Проведенные исследования позволяют получать графен-полимерные композиты с сопротивлением от 1,5 до 8 кОм. Данные композиты могут быть использованы в качестве гибких и прозрачных электродов и нагревателей, чувствительных элементов в различных сенсорах, а также в качестве термоакустических элементов. Все полученные результаты имеют большое значение для науки и практики создания графеновых материалов.

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

Апробация работы проведена в достаточной мере, основные положения диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и утверждённых ВАК. Также результаты диссертации представлены на российских и международных научных конференциях. Содержание автореферата отражает основные положения диссертации.

Рекомендации по использованию результатов

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать к использованию в ИОНХ РАН (Москва), ИБХФ РАН (Москва), ИПХФ РАН (Черноголовка), МЭИ (Москва), ИОФ РАН (Москва), ОИВТ РАН (Москва), СибФУ (Новосибирск), МГУ (Москва), ИНХ СО РАН (Новосибирск), ИТ СО РАН (Новосибирск), а также в других научных организациях и университетах.

Общие замечания и недостатки

1. Для объяснения механизма роста графенового покрытия на меди автор использовал модель Джонсона – Мела – Авраами – Колмогорова, но не привел аргументы применения трехмерной модели для описания роста двумерного кристалла.
2. Метод термического газофазного осаждения применяется для получения промышленного графена, например компанией Xiaomi для наушников Xiaomi Mi Headphones v.2. Hi-Res с графеном. Huawei запустила линейку коммерческих смартфонов (поколение P40) с графеновыми аккумуляторами. В серию запущены установки для выращивания графена этим методом при атмосферном давлении CVD Equipment Corporation (NASDAQ:CVV). Это не апробация CVD методов синтеза, а промышленная реализация. Автором не было показано преимущество предлагаемого подхода по сравнению с промышленными разработками, не ясно, какая производительность обеспечивается на созданной установке и как может быть использован полученный материал.

3. В представленной работе встречается цифра: размер кристаллических зерен более 1000 мкм, она же вынесена в научную новизну и в положения, выносимые на защиту. Автором не приводится диапазон значений. Верхняя граница отсутствует.

Указанные замечания не носят принципиальный характер, не влияют на общую положительную оценку и не снижают научной и прикладной значимости представленной диссертационной работы. Полученные в работе результаты достоверны, выводы обоснованы. Как экспериментальная, так и теоретическая часть исследования выполнена на хорошем научном уровне.

Заключение

Диссертационная работа "Экспериментальное исследование процессов термического синтеза графена на меди и переноса графена на полимер" является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, а полученные в ходе ее выполнения результаты имеют большое значение для развития методов получения графена и его использования. Представленная диссертация соответствует п. 9 положения «О порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Костоград Илья Алексеевич, заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составлен доктором физико-математических наук (специальность 01.04.08 – физика и химия плазмы) заведующим лабораторией плазмы, ученым секретарем ОИВТ РАН, старшим научным сотрудником Амировым Равилем Хабибуловичем (Место работы: Объединенный институт высоких температур Российской академии наук. Адрес: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, тел. +7(495) 485 90 09, e-mail: amirovravil@yandex.ru), и кандидатом технических наук (специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники), старшим научным сотрудником лаборатории плазменных технологий Шавелкиной Мариной Борисовной (Место работы: Объединенный институт высоких температур Российской академии наук. Адрес: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, тел. +7(495) 485-97-77, e-mail: mshavelkina@gmail.com).

Результаты диссертационной работы Костограда Илья Алексеевич обсуждены и одобрены на семинаре отдела №2 «Электрофизических и плазменных технологий» ОИВТ РАН 28 октября 2020 г., протокол №1.

Ученый секретарь ОИВТ РАН
Заведующий лабораторией
плазмы
доктор физ.-мат. наук

Старший научный сотрудник
лаборатории плазменных технологий
кандидат технических наук



Р.Х. Амиров

М.Б. Шавелкина