



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИТ СО РАН
Академик РАН Маркович Д.М.

Д.М. Маркович
«11» сентября 2020г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН)

Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника «Экспериментальное исследование процессов термического синтеза графена на меди и переноса графена на полимер» выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Костоград Илья Алексеевич работал в лаборатории разреженных газов (4.1) и в лаборатории синтеза новых материалов (4.2) ФГБУН Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения РАН в должности младшего научного сотрудника. В 2015 году Костоград Илья Алексеевич окончил магистратуру в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) по направлению «Физика» по специальности «Физика кинетических явлений». С 2015 года Костоград Илья Алексеевич обучался в аспирантуре Института теплофизики СО РАН по специальности 01.04.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2019 г. Институте теплофизики СО РАН.

Научный руководитель - к.ф.-м.н. Смовж Дмитрий Владимирович работает в должности заведующего лабораторией синтеза новых материалов ФГБУН Института теплофизики им.С.С.Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность работы.

Актуальность развития методов получения графена обусловлена его уникальными свойствами. Графен имеет высокую электро- и теплопроводность, прозрачность и механическую прочность, что делает его интересным материалом для многих приложений. Метод термического осаждения из паровой фазы (CVD) на поверхности металла является наиболее перспективным для изготовления образцов графена больших площадей в промышленности благодаря своей дешевизне, эффективности и высокому качеству. Несмотря на высокую популярность метода среди исследователей в настоящее время нет четкого понимания полного набора параметров, определяющего процесс роста графенового покрытия, что обуславливает существенное различие результатов исследований разных авторов. На сегодняшний день наиболее активную дискуссию вызывают вопросы влияния ориентации и размера зерен подложки на синтез графена и механизмы роста графена при различных соотношениях CH_4/H_2 и температурах.

Основным препятствием на пути использования графена при создании гибких сенсорных дисплеев, фотоэлектрических устройств, органических светодиодов, фотодетекторов и т.д. является перенос графена с металлической подложки, на которой происходил его рост, на

целевую подложку. Существует множество технологий переноса графена, среди которых можно выделить два основных – химический и механический методы. Исключительно важно, чтобы качество графена не ухудшалось во время переноса, в противном случае область применимости материала для практического использования сужается. Химическое травление металлической подложки, по сравнению с механическим разделением, оказывает более щадящее воздействие на графен. Однако для практического внедрения графена необходимо развивать способы переноса с сохранением медной подложки, для её повторного использования. Ориентация зерен кристаллической медной подложки один из важных параметров, влияющих как на рост графена, так и на его адгезию. Для реализации оптимального режима синтеза и переноса нужно понимать комплексное влияние ориентации на качество графена при росте и на возникновение дополнительных дефектов при переносе. Таким образом, актуальными на сегодняшний день являются исследования, направленные на развитие методик получения монокристаллической меди из поликристаллической пленки с различной ориентацией, отработка режимов CVD синтеза и механического переноса графена, обеспечивающих минимальную дефектность получаемых графен-полимерных композитов.

Целью настоящей работы является определение 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.

Поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Развить методику APCVD синтеза графена на медной подложке. Исследовать эволюцию поверхностной текстуры меди в процессе её термической обработки при температурах близких к точке плавления меди в атмосферах аргона и водорода. Исследовать влияние температуры синтеза и концентрации газов на структуру графеновых пленок. Определить диапазон параметров для синтеза сплошных пленок однослойного и многослойного графена.
2. Реализовать методики диагностики графена на различных поверхностях, обеспечивающие высокий уровень достоверности.
3. Исследовать влияние термических деформаций и диффузии газов на структуру графеновой пленки при переносе с меди на полимер. Определить роль термических расширений системы медь/графен/полимер, возникающих во время переноса графена с меди на полимер методом горячего прессования. Определить роль диффузии остаточных газовых пузырей через полимер при спекании полимера с графеном.

Научная новизна.

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.

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

Теоретическая и практическая значимость.

В результате проделанной работы, определены оптимальные параметры термического синтеза однослойных и многослойных графеновых структур (температура синтеза, расход метана, расход водорода). Определены основные теплофизические механизмы (термическое расширение системы медь/графен/полимер, диффузия остаточного газа через полимер), приводящие к повреждению графеновых пленок и влияющие на изменение их сопротивления, при переносе на полимер методом горячего прессования. Проведенные исследования позволяют получать графен-полимерные композиты с сопротивлением от 1,5 до 8 кОм/квадрат. Данные композиты могут быть использованы в качестве гибких и прозрачных электродов и нагревателей, чувствительных элементов в различных сенсорах, а также в качестве термоакустических элементов.

Личный вклад автора состоял в подготовке и проведении всех представленных в диссертации экспериментов, обработке, анализе и интерпретации результатов. Теоретический анализ, подготовка статей для публикации в рецензируемых журналах и докладов на конференциях были проведены в составе научного коллектива с непосредственным участием автора.

Список основных публикаций по материалам диссертации, в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Kostogrud I.A., Trusov K.V., Smovzh D.V. Influence of Gas Mixture and Temperature on AP-CVD Synthesis of Graphene on Copper Foil // Advanced Materials Interfaces. – Vol. 3, Issue 8, P.1500823 (1-6) (2016). IF - 4.794
2. Smovzh D.V., Kostogrud I.A., Sakhapov S.Z., Zaikovskii A.V., Novopashin S.A. The synthesis of few-layered graphene by the arc discharge sputtering of a Si-C electrode Carbon, Volume 112, Pages 97-102 (2017). IF - 7.088
3. Kostogrud I.A., Boyko E.V., Smovzh D.V. CVD Graphene Transfer from Copper Substrate to Polymer // Materials Today: Proceedings, Volume 4, Issue 11, Part 1, Pages 11325-11504 (2017).
4. Kostogrud, I.A., Boyko, E.V., Smovzh, D.V. The main sources of graphene damage at transfer from copper to PET/EVA polymer // Materials Chemistry and Physics 219, с. 67-73 (2018). IF - 2.296
5. Smovzh, D.V., Boyko, E.V., Kostogrud, I.A. Modification of crystal structure of copper surface during graphene synthesis // Journal of Physics: Conference Series 1128(1), 012109 (2018).
6. Kostogrud, I.A., Boyko, E.V., Smovzh, D.V. Formation of graphene on the surface of copper under the conditions of chemical deposition from the gas phase // Journal of Physics: Conference Series 1105(1), 012139 (2018).
7. I.A. Kostogrud, E. V. Boyko. The effect of grains crystallographic orientations of copper substrate on graphene growth // Journal of Physics: Conference Series 1359, 012102 (2019).
8. I.A. Kostogrud, E.V. Boyko, and D.V. Smovzh. Effect of hydrogen concentration on CVD synthesis of graphene // Journal of Physics: Conference Series 1382, 012157 (2019).
9. Boyko E.V., Kostogrud I.A., Bezrukov I.A., Krivenko A.S., Smovzh D.V. The influence of the crystallographic orientation of the copper catalytic substrate crystallites on the mechanical transfer of graphene // Mater. Res. Express, 6, 125628 (2019).

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Графен: молекула и 2D-кристалл. 8-12 сентября 2015. г. Новосибирск; Advanced Carbon Nanostructures. June 29 - July 03, 2015. St. Petersburg, Russia; VI Всероссийская конференция молодых ученых - Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии. 11-13 мая 2016 г., Томск, Россия; Russia-Japan conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016" October 30 – November 3, 2016 Novosibirsk, Russia; XIV Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», 22 - 25 ноября 2016 года, Новосибирск, Россия; 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2017), July 3-7, 2017, - St. Petersburg, Russia; Вторая Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл», 7-11 августа 2017 г.; XI Всероссийская научная конференция молодых ученых «НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ» 4-8 декабря 2017 г., г. Новосибирск; Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света «Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований» 28 мая - 1 июня 2018, г. Новосибирск; Всероссийская конференция «XXXIV Сибирский теплофизический семинар посвященный 85-летию академика А.К. Реброва», 27-30 августа 2018 г. Новосибирск; XV Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием « АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕПЛОФИЗИКИ И ФИЗИЧЕСКОЙ ГИДРОГАЗОДИНАМИКИ » 20-23 ноября 2018 г., г. Новосибирск; III Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых учёных «ТЕПЛОФИЗИКА и ФИЗИЧЕСКАЯ ГИДРОДИНАМИКА». Ялта, 10-16 сентября 2018 г.; 14th International Conference "Advanced Carbon Nanostructures" (ACNS'2019) Saint-Petersburg, July 1-5, 2019; Всероссийская конференция «XXXV Сибирский теплофизический семинар» 27–29 августа 2019 г. Новосибирск, Россия; IV Всероссийская конференции «Теплофизика и физическая гидродинамика» 15-22 сентября 2019 г., г. Ялта, Республика Крым.; II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 29 - 31 мая 2019 года, Москва, г. Троицк; Третья Российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ» 5-9 августа 2019 года, Новосибирск.

Решение о рекомендации к защите

Диссертация «Экспериментальное исследование процессов термического синтеза графена на меди и переноса графена на полимер» Костогра Илья Алексеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Заключение принято на общепринимателем семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук под руководством чл.-корр. РАН Павленко А.Н. Присутствовало на заседании 20 человек, из них 1 академик РАН, 2 член-корреспондента РАН, 6 докторов наук, 5 кандидатов наук. Результаты голосования: «за» - 20 человек, «против» - 0, «воздержалось» - 0, семинар #8 от «10» сентября 2020 г.

Председатель семинара

Павленко А.Н.

чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., заведующий
лабораторией низкотемпературной
теплофизики ИТ СО РАН

Секретарь семинара

Кабардин И.К.

к.т.н., н.с. ИТ СО РАН

Павленко А.Н.
Кабардин И.К.
Удостоверен



3.9.2020