

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Катя Пашова

на тема

„Оптимизация на синтез на графен чрез плазмен метод и чрез индукционно нагряване: експеримент и моделиране”

Г-жа Катя Пашова представи дисертация, написана на английски език, озаглавена „Оптимизация на синтез на графен чрез плазмен метод и чрез индукционно нагряване: експеримент и моделиране“ с оглед защитата за получаване на докторска степен в *Université Sorbonne Paris Nord* и Химикотехнологичен и Металургичен Университет София. В дисертацията, г-жа Катя Пашова е изследвала растежа на графен по два метода: плазмено химическо отлагане (PECVD) и индукционно нагряване. Тази работа е актуална в контекста на изследване на кондензирана материя, където двуизмерните материали имат много важна роля. Оптимизирането на методите на синтез, естествено е основната задача за преминаване към приложения, базирани на тези материали. Дисертацията на г-жа Катя Пашова има важен принос в тази област на изследване, като комбинира експерименти и числени симулации, за да оптимизира процесите на синтез.

Дисертацията на г-жа Катя Пашова се състои от общо въведение, 4 глави, раздел със заключения и перспективи и 4 приложения.

Общото въведение представя техниките за синтез, използвани в дисертацията, с контекстуална обстановка. Методът PECVD обосновава от факта, че температурата на субстрата е по-ниска при тази техника в сравнение с термично химическо отлагане (CVD). Представен е метод с индукционно нагряване. Въведението подчертава необходимостта от разработване на методи за синтез и от по-рационален анализ, за да се преодолеят ограниченията от емпиричен подход, като по този начин се обосновава комбинацията от експерименти и симулации, използвани в тази дисертация. Въведението завършва с представяне на различните глави.

Глава 1 предоставя преглед на литературата за охарактеризиране на синтеза и приложенията на графена. След интересно историческо въведение за въглеродните материали, са описани накратко структурата и свойствата на графена. Главата продължава с подробно описание на различните методи за синтез, групирани в методи отгоре надолу и отдолу нагоре. След това методите отдолу нагоре, използвани в дисертацията (PECVD и индукция), са описани по-конкретно. За всеки метод са детайлизирани предимствата, недостатъците и областите на приложение. След това е описано охарактеризирането чрез Раманова спектроскопия, по-специално произхода на

различните пикове и съотношението на интензитета на 2D и G пиковите, което дава възможност да се изчисли броят на слоевете графен. След това са описани различни подходи за моделиране на процесите на растеж с техните предимства и недостатъци. Тази глава показва задълбочена и подходяща библиографска работа и предоставя всички елементи за разбиране и позициониране на дисертацията в контекста на настоящите международни изследвания.

Глава 2 разглежда експерименталното изследване на плазмата по време на синтеза на графен чрез PECVD върху меден или кобалтов субстрат. За да се извърши диагностика на плазмата по време на синтеза, реакторът, използван по време на работата, е свързан към устройство за оптична спектроскопия. Интензитетът на вибрационните спектри на водорода, следвайки закона на Болцман, е използван, за да се изчисли ротационната температура на водорода. Първо е изследвана плазма само от водород, като е променяна мощността на микровълновия генератор и налягането на газа. Измерванията, които показват повишаване на температурата на ротация (между 950 K и 1250 K) с налягане и микровълнова мощност, са в добро съгласие с литературата. След това е извършен същият тип измерване чрез въвеждане на CH_4 / H_2 газ, използвайки същите експериментални параметри (температура на субстрата, поток на газ, продължителност, налягане, мощност на генератора) като параметрите за растеж на графен са оптимизирани. Измерването на ротационната температура на H_2 , получено при тези условия, показва, че температурата на субстрата и добавянето на CH_4 не променят значително ротационната температура на H_2 . Оптичната емисионна спектроскопия също е използвана за определяне на молната фракция на атомния водород в плазмата, която варира между 3 % и 4,5 % при условията на растеж на графен. Работата, извършена в тази глава, направи възможно диагностицирането на плазмата при условията на синтез на графен чрез PECVD.

Глава 3 разглежда моделирането на плазмата в условията на синтез на графен. Разработени са 3 модела: 0D, 1D и 2D модел. Моделът 0D описва енергийния обмен и кинетиката на реакциите, които протичат в плазмата по време на синтеза на графен. Броят на химичните реакции, взети под внимание с техните кинетични и енергийни параметри, е забележителен (336 реакции) и е резултат от обширна работа по анализ и компилиране на библиографски данни. Решаването на уравненията на енергиен баланс и химическа кинетика в 0D модела е позволило да бъдат изчислени профилите на електронната и газовата температури във времето, както и молните фракции на различни химични вещества в плазмата. 0D симулацията сравнява температурата на газа и температурата на ротация на H_2 и се предполага, че последната подценява температурата на газа. Изчисляването на концентрациите на различните химически видове разкрива, че CH_4 , използван при синтеза на графен, се трансформира главно в ацетилен (C_2H_2). Молната фракция на атомния водород, получена чрез симулацията, е 3,8% в добро съгласие със стойността, измерена експериментално в глава 2. Моделът 1D описва поведението на плазмата, използвайки уравнения за непрекъснатост и две гранични условия, на повърхността на субстрата и в гранична точка в газовата фаза. Химичните реакции за синтез върху кобалт са взети предвид

както в газовата фаза (43 реакции, включващи 15 химически вида), така и на повърхността (34 реакции, включващи 9 вида на повърхността и 7 вида в газовата фаза). Симулациите, проведени с параметри, съответстващи на експериментални условия, позволяват да се заключи, че за подобряване на качеството на графена е необходимо да се увеличи концентрацията на водород и атомен въглерод върху субстрата, което се получава чрез повишаване на температурата на субстрата и микровълновата мощността. Друг изследван параметър е влиянието на гебита на CH_4 . Симулациите показват, че молните фракции на C_2H_2 и други въглеводороди, адсорбирани върху субстрата, намаляват с намаляването на дебита на CH_4 . Сравнението с експериментите позволява да се заключи, че синтезът е ограничен от адсорбцията, и че ниският дебит на CH_4 води до по-добро качество на графена. Последната част на тази глава представя 2D модел, използващ уравненията за запазване на количеството движение, масата и енергията, както и уравнението за непрекъснатост. 2D изчислението дава възможност да се изчислят профилите на молните фракции на различните вещества в реактора. Изчисленията показват по-висока концентрация на водород в плазмената област. Ацетиленът, който е основният въглеводород в плазмата, се разпределя в реакторната камера. Молната част на въглерода, от друга страна, е по-голяма на нивото на субстрата. Тази глава обединява набор от важни открития и предоставя задълбочени симулационни модел с различни нива на сложност и различна размерност. Тези нови и оригинални резултати със сигурност ще представляват важна справка на международно ниво при симулацията на процесите на синтез на графен чрез PECVD.

В глава 4 г-жа Пашова представя експерименталното изпълнение и моделирането на синтеза на графен чрез индукционно нагряване. Този все още недостатъчно развит метод на синтез е обещаващ, доколкото дава възможност да се извърши синтез чрез нагряване само на субстрата, за постигане на бързо нагряване и охлаждане, като по този начин дава възможност да се извърши синтез с минимална консумация на енергия. Техниката се състои в поставяне на меден субстрат между две намотки, генериращи радиочестотно магнитно поле. Това поле генерира индуциран ток в субстрата, което води до нагряване на субстрата от ефекта на Джаул. По този метод синтезът на графен се извършва върху мед, използвайки CH_4 газ. Полученият графен е охарактеризиран с Раманова спектроскопия. Анализът на съотношението I_{2D} / I_G показва степента на покритие на еднослойния графен на 42,7% и 40,6% от два слоя, като останалата част е от многослоен графен. Съотношението I_D / I_G също е използвано за оценка на размера на графеновите домейни на 158 nm. В допълнение към тези измервания, проучване чрез трансмисионна електронна микроскопия е дало възможност да се визуализира атомната въглеродна мрежа и да се докаже наличието на многослоен графен. Впоследствие методът на синтез е разширен до друг двумерен материал, шестоъгълен борен нитрид (h-BN). Синтезът е извършен чрез нагряване на меден субстрат, върху който е нанесен слой от h-BN. Анализът чрез Раманова спектроскопия и трансмисионна електронна микроскопия показва образуването на еднослоен и многослоен h-BN. Тези предварителни резултати са обещаващи и позволяват да се разгледа синтеза на различни 2D материали чрез тази техника. Експерименталните резултати са допълнени чрез

моделиране по метода на крайните елементи, което дава възможност за много добро възпроизвеждане на времевото изменение на температурата на субстрата по време на синтеза. Тази симулация дава възможност да се свърже температурата на субстрата с тока, в намотките. След това е представен хидродинамичен 3D модел, който е използван за симулиране на пространственото разпределение на температурата и молните фракции на различни химични вещества. Сравнението на симулациите, направени за синтеза чрез PECVD и синтеза чрез индуктивно нагряване, разкрива забележими разлики. От една страна, температурните профили дават максимална температура на 1,7 cm над основата PECVD, докато при индуктивно нагряване температурата е максимална на повърхността на медния субстрат. В случая на PECVD, инжектираният CH_4 се декомпозира до C_2H_2 в плазмата и представлява източникът на въглерод за растежа на графен. В случай на индукционно нагряване, CH_4 е източникът на въглерод за синтез и не е необходимо да се разгражда, за да се постигне растеж. Следователно няма нужда да се загрява околния газ. Тази глава описва иновативни резултати за техника за синтез, която не се използва широко, но е много обещаваща. Тези резултати отварят пътя за бъдещи допълнителни експерименти, по-специално върху качеството на получените продукти и върху експерименталната оптимизация на синтеза.

Дисертацията завършва с раздел с изводи и перспективи. След обобщение на заключенията от извършената работа са дадени перспективи за двата описани метода на синтез. По отношение на синтеза на PECVD, дадената перспектива е да се разширят условията на синтез, описани за кобалт, до случая на мед. За индукционно нагряване са дадени две основни перспективи: да се разшири изследването върху други метални субстрати и да се синтезират други двуизмерни материали като дихалкогениди на преходни метали, h-BN или черен фосфор.

Дисертацията на Катя Пашова е добре написана, ясна и приятна за четене. Извършена е съществена библиографска работа не само за контекстуализацията и обсъждането на резултатите, но и за моделиране на процесите на синтез, където е извършено компилиране на множество данни. Представените резултати са широкообхватни и са обект на няколко научни публикации. Качеството на резултатите показва висока степен на опит в синтеза и синтеза на PECVD чрез индуктивно нагряване на графен, както и в численото моделиране на тези техники. Г-жа Катя Пашова притежава всички качества, които се очакват от кандидат за докторска степен по физика. Затова давам много благоприятно становище за защитата на докторската дисертация на г-жа Катя Пашова.

Париж, 24 ноември 2020

Жером Лагут