

УДК 538.911

## СИНТЕЗ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ЕГО ПЕРЕНОС НА ПОЛИМЕР

Д. В. Смовж, И. А. Костогруд, Е. В. Бойко,  
П. Е. Маточкин, И. А. Безруков\*, А. С. Кривенко\*

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\* ООО “Эпос-инжиниринг”, 630090 Новосибирск, Россия

E-mails: smovzh@itp.nsc.ru, ikostogrud@gmail.com, renboyko@gmail.com,  
pavelm@ngs.ru, office@epos-nsk.ru, a.s.krivenko@vacuumel.ru

Экспериментально исследованы процессы формирования однослойного и многослойного графена методом химического осаждения из газовой фазы. Проведен анализ структуры покрытий, формирующихся при различных температуре и составе газовой смеси. Разработаны режимы переноса графеновых структур на различные поверхности. Получены прозрачные гибкие проводящие композиты полиэтилентерефталат — этиленвинилацетат — графен и полиметилметакрилат — графен.

Ключевые слова: графен, химическое осаждение из газовой фазы, графеновые композиты, наноматериалы.

DOI: 10.15372/PMTF20200524

**Введение.** Последнее десятилетие можно назвать эрой углеродной электроники. Открытие новых аллотропных модификаций углерода, таких как нанотрубки и графен, и активное исследование их свойств привели к появлению широкого класса наноэлектронных устройств на основе углеродных материалов, зачастую превосходящих существующие аналоги на основе других элементов. Несмотря на то что в настоящее время вряд ли возможен переход с кремниевой электроники на углеродную, углеродные материалы имеют достаточно широкую область применения, что обусловлено их механическими и химическими свойствами. Функциональные элементы на основе графена или нанотрубок способны выдерживать высокие энергетические и механические нагрузки, химически стойки к агрессивным средам и в значительно меньшей степени по сравнению с кремниевыми устройствами подвержены термической деградации. Важной особенностью углерода является его биосовместимость, что позволяет создавать биочипы с использованием углеродных материалов. Также развиваются направления, связанные с созданием на основе углеродных наноматериалов солнечных элементов, газовых сенсоров, электродов для химических источников тока.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, анализ оптических свойств графеновых покрытий проведен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-19099).

© Смовж Д. В., Костогруд И. А., Бойко Е. В., Маточкин П. Е.,  
Безруков И. А., Кривенко А. С., 2020

Перспективным, относительно недорогим и доступным методом получения графена достаточно высокого качества является химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) на поверхности таких переходных металлов, как Ni, Pd, Ru, Ir, Cu и др. В настоящее время наибольший интерес представляет исследование возможности контролируемого синтеза необходимого количества слоев и увеличение площади графеновой плоскости. Факторами, определяющими рост графена при использовании метода ХОГФ, являются состав, морфология и фазовое состояние подложки; кристаллографическая ориентация подложки; температура роста; состав газовой атмосферы; динамика прогрева и охлаждения системы. Большое количество определяющих параметров затрудняет сравнение экспериментальных данных, получаемых различными исследователями. Так, при синтезе графена на поверхности меди методами ХОГФ в близких условиях (состав атмосферы  $\text{CН}_4\text{-Н}_2\text{-Ar}$ , температура  $1020 \div 1080$  °С, подложка — медь, давление атмосферное) структуры формирующихся графеновых покрытий существенно различаются. Это могут быть островковые пленки с размером графеновых кристаллов от 10 мкм до нескольких миллиметров либо сплошные однослойные и многослойные графеновые покрытия [1–4].

В качестве подложек в методе ХОГФ обычно используются медь и никель, однако во многих приложениях необходимо перемещать графеновые слои на поверхности других материалов. В настоящее время апробированы различные технологии переноса графена, среди которых основными являются химический и механический методы [5]. Нередко для осуществления процесса переноса в химическом методе необходимо использование полимеров в качестве временного носителя графена с последующим травлением меди в кислоте (например,  $\text{HNO}_3$ ), сушкой и удалением полимера с помощью ацетона и других растворителей [6]. В механическом методе медь удаляется путем ее отщепления от поверхности полимера. В данных методах могут использоваться различные полимеры, такие как полиметилметакрилат (ПММА), полидиметилсилоксан (ПДМС), термоадгезивная лента, поликарбонат, полиэтилентерефталат (ПЭТ) — этиленвинилацетат (ЭВА) и др. [7].

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при синтезе графеновых структур методом ХОГФ. Исследуются механизмы, определяющие свойства формирующихся наноструктур при различных параметрах, и технологии переноса графеновых покрытий на различные материалы.

**Описание эксперимента.** Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Для синтеза графена использовалась трубчатая печь СУОЛ-0,4.4/12-М2, в которую помещалась кварцевая цилиндрическая трубка (длина 150 см, внутренний диаметр 19 мм). Для задания и поддержания температуры использовался терморегулятор “Варта” ТП403

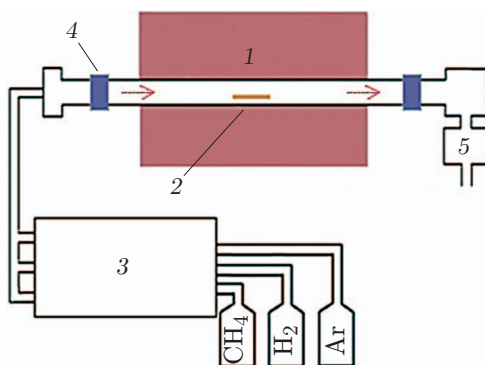


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для синтеза графена:

1 — печь, 2 — медная подложка, 3 — расходомер-регулятор, 4 — система водяного охлаждения, 5 — выпускной клапан

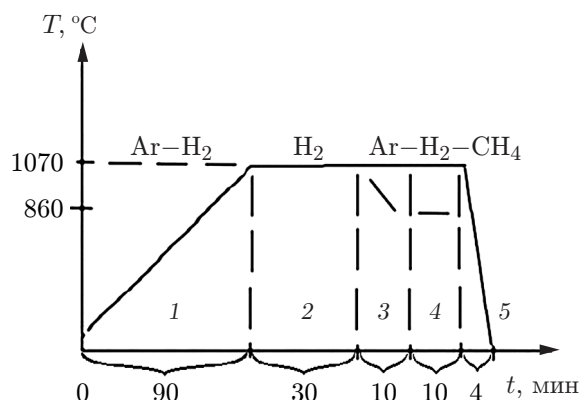


Рис. 2. Температурные режимы, используемые в процессе синтеза:  
1 — режим 1, 2 — режим 2, 3 — режим 3, 4 — режим 4, 5 — режим 5

с погрешностью регулировки  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Установка оснащена форвакуумным насосом для откачки воздуха из камеры при заполнении ее газовой смесью. Для выноса подложки катализатора из горячей зоны (зоны синтеза) и быстрого охлаждения кварцевая трубка передвигалась в направлении вверх-вниз по потоку газовой смеси. Расходы газов задавались с помощью расходомеров Bronkhorst. Использовались газы высокой чистоты: Ar (99,99 %),  $\text{H}_2$  (99,99 %),  $\text{CH}_4$  (99,99 %). Температура контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, для повышения точности определения температуры термопара градуировалась по температуре плавления меди.

Перед началом эксперимента медная подложка помещалась в газовую камеру, так чтобы она находилась в реакционной зоне. Затем проводилась продувка газовых магистралей, после чего воздух из камеры откачивался форвакуумным насосом и она заполнялась буферным газом Ar. С помощью терморегулятора задавался режим прогрева реактора в соответствии со схемой, представленной на рис. 2, и осуществлялся синтез графена. Процедуру синтеза графена можно разделить на следующие пять стадий.

1. Прогрев камеры до температуры отжига  $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$  в потоке газов Ar– $\text{H}_2$  с расходом 95 и 5 ст.см<sup>3</sup>/мин соответственно.

2. Отжиг подложки в потоке  $\text{H}_2$  с расходом 100 н.см<sup>3</sup>/мин в течение 30 мин. В процессе отжига в атмосфере  $\text{H}_2$  стравливается оксидный слой с медной подложки и увеличивается размер зерна меди.

3. Выход на температурный режим синтеза. На этой стадии выставлялась температура, необходимая для синтеза.

4. Стадия синтеза. В камеру подавалась рабочая смесь газов Ar– $\text{H}_2$ – $\text{CH}_4$ . Синтез графеновых пленок проводился при различных температуре ( $860 \div 1070\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), составе газовой смеси и времени экспозиции ( $5 \div 30$  мин).

5. Стадия охлаждения образца.

Анализ синтезированных пленок проводился методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на КРС-спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon) с длиной волны возбуждающего излучения 514,5 нм. Спектры регистрировались на поверхности полученных образцов в нескольких точках в диапазоне значений  $\Delta\nu = 100 \div 3000\text{ см}^{-1}$  (рис. 3,а). На спектрах анализировались характерные для графеновых структур пики D, G, 2D. По отношению интенсивности линии D к интенсивности линии G оценивалась дефектность графеновой структуры. По ширине на полувысоте линии 2D и отношению ее интенсивности к интенсивности линии G оценивалось количество слоев графена. Ха-

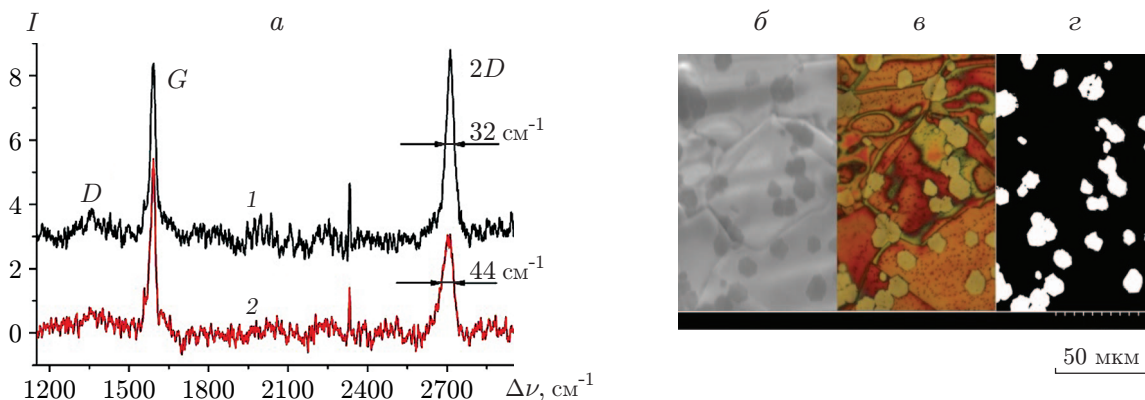


Рис. 3. Однослойный и многослойный графен и КРС-спектры:  
*a* — КРС-спектры однослойного (1) и многослойного (2) графена; *б* — полученное методом СЭМ изображение поверхности частично покрытого графеном образца, отожженного в течение 10 мин на воздухе при температуре 190 °С; *в* — оптическая микрофотография поверхности образца; *г* — оптическая фотография, переведенная в монохромное изображение

характерное значение ширины на полувысоте линии  $2D$  для однослойного графена равно  $30 \text{ см}^{-1}$ . С увеличением количества слоев линия  $2D$  уширяется. Интенсивность линии  $2D$  однослойного графена должна быть сравнима с интенсивностью линии  $G$  или превышать ее:  $I_{2D}/I_G > 1$ . Двухслойный графен характеризуется соотношением  $1 < I_{2D}/I_G < 2$ , а значение  $I_{2D}/I_G > 2$  свидетельствует о наличии трех и более слоев.

При анализе степени покрытия использовалась методика частичного окисления поверхности, суть которой заключается в том, что области меди, не покрытые графеновыми слоями, окисляются при повышенной температуре. Это приводит к тому, что на фотографиях, полученных с помощью оптического микроскопа, зоны окисленной и неокисленной меди выделяются более четко. Для оценки степени покрытия поверхности графеном использовался режим обработки на воздухе при температуре 190 °С в течение 10 мин.

При проведении количественного анализа степени покрытия на основе цветных фотографий, полученных с помощью оптического микроскопа, формировались монохромные изображения с контрастностью, обеспечивающей окраску графеновых областей в белый цвет. Оценка степени покрытия подложки графеном рассчитывалась как отношение площади светлых областей к общей площади фотографии:

$$\bar{S} = G/S$$

( $\bar{S}$  — степень покрытия медной подложки графеном;  $G$  — суммарная площадь светлых областей на фотографии,  $S$  — площадь фотографии).

В экспериментах по переносу графена использовались полимеры двух видов: ПММА и ПЭТ-ЭВА. Для нанесения ПММА на медную подложку, покрытую графеном, применялся метод спин-коутинга. Полимер ПММА растворялся в ацетоне с соотношением масс 1 : 10. Перед нанесением раствор нагревался до температуры, близкой к температуре кипения ацетона (приблизительно 56 °С), и выдерживался в течение 30 мин. Данная процедура проводилась для дегазации раствора и предотвращения образования пузырьков в застывающей полимерной пленке. Полученный ацетонполимерный раствор наносился на медную подложку, закрепленную на платформе, вращающейся с частотой 1500 об/мин. Полученная структура ПММА — графен — медь приклеивалась (для увеличения прочности) к твердой пластине из стекла или оргстекла с помощью двустороннего скотча. Медь

удалялась путем химического травления в 40 %-м растворе азотной кислоты с последующей промывкой в дистиллированной воде.

Полимер ПЭТ-ЭВА наносился на медную подложку, покрытую графеном, с использованием метода горячего прессования. В экспериментах полимер ПЭТ-ЭВА был представлен в виде твердого листа толщиной 125 мкм, предназначенного для ламинирования. Полимер ПЭТ выполнял несущую роль, а ЭВА являлся термоклеевым покрытием. Медная подложка с графеном помещалась между двумя листами ламинирующей пленки и спрессовывалась при температуре 190 °С в течение 10 мин. Полученная структура ПЭТ — ЭВА — графен — медь — графен — ЭВА — ПЭТ охлаждалась до комнатной температуры. Полимер механически удалялся с поверхности медной подложки, которая при синтезе графена находилась снизу. В результате получалась структура ПЭТ — ЭВА — графен — медь. Далее медь удалялась двумя способами. В первом случае медь химически стравливалась в 40 %-м растворе азотной кислоты, во втором медь и полимер механически расщеплялись. Для предотвращения изгиба и растяжения полимера и меди при механическом разделении образцы с обеих сторон приклеивались двусторонним скотчем к стеклянным пластинам.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Проведено исследование влияния состава газовой смеси и температуры на формирование графеновых покрытий. На рис. 4 представлены зависимости степени покрытия и степени дефектности синтезированного графена от объемной доли метана при температуре 1000 °С. Смесь имела следующий состав: Ar (88 ÷ 91 %) — H<sub>2</sub> (9 %) — CH<sub>4</sub> (0,1 ÷ 2,0 %), общий расход газовой смеси равен 111 ст.см<sup>3</sup>/мин, время синтеза — 10 мин.

С ростом концентрации метана в смеси газов при синтезе увеличиваются степень дефектности формирующегося графенового покрытия и степень покрытия меди графеновыми слоями, что обусловлено увеличением скорости роста графенового покрытия с увели-

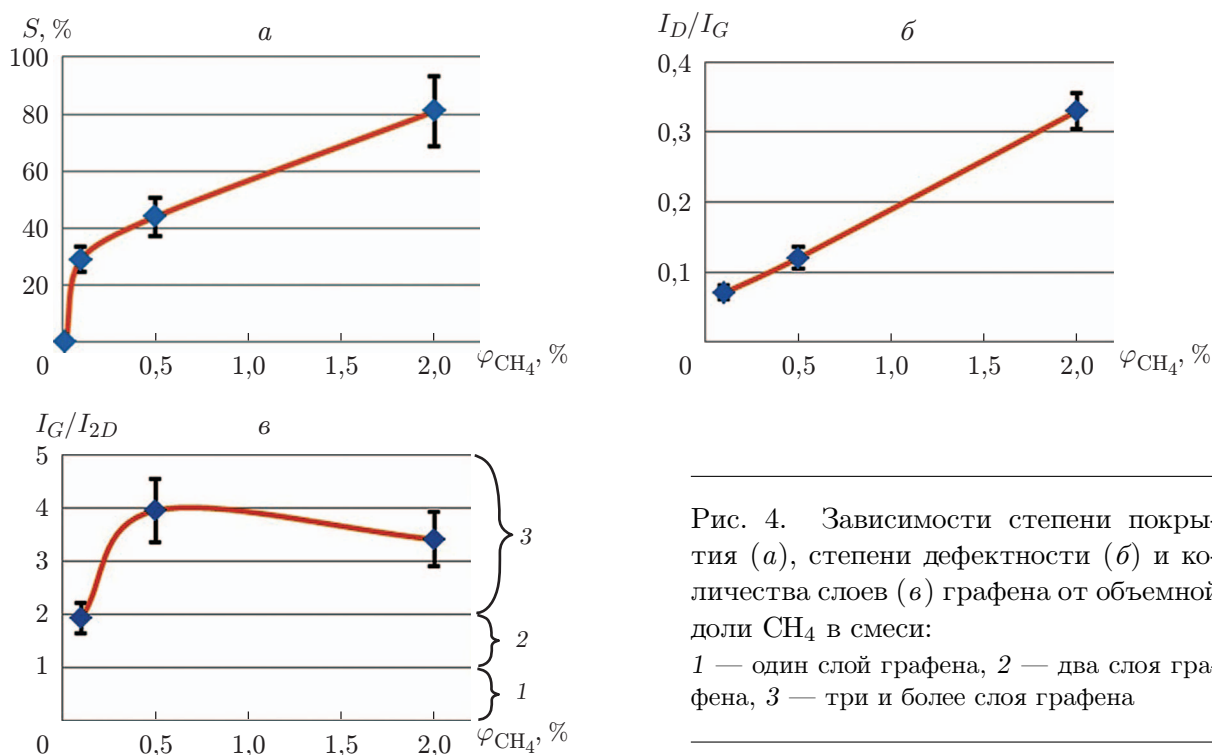


Рис. 4. Зависимости степени покрытия (а), степени дефектности (б) и количества слоев (в) графена от объемной доли CH<sub>4</sub> в смеси:

1 — один слой графена, 2 — два слоя графена, 3 — три и более слоя графена

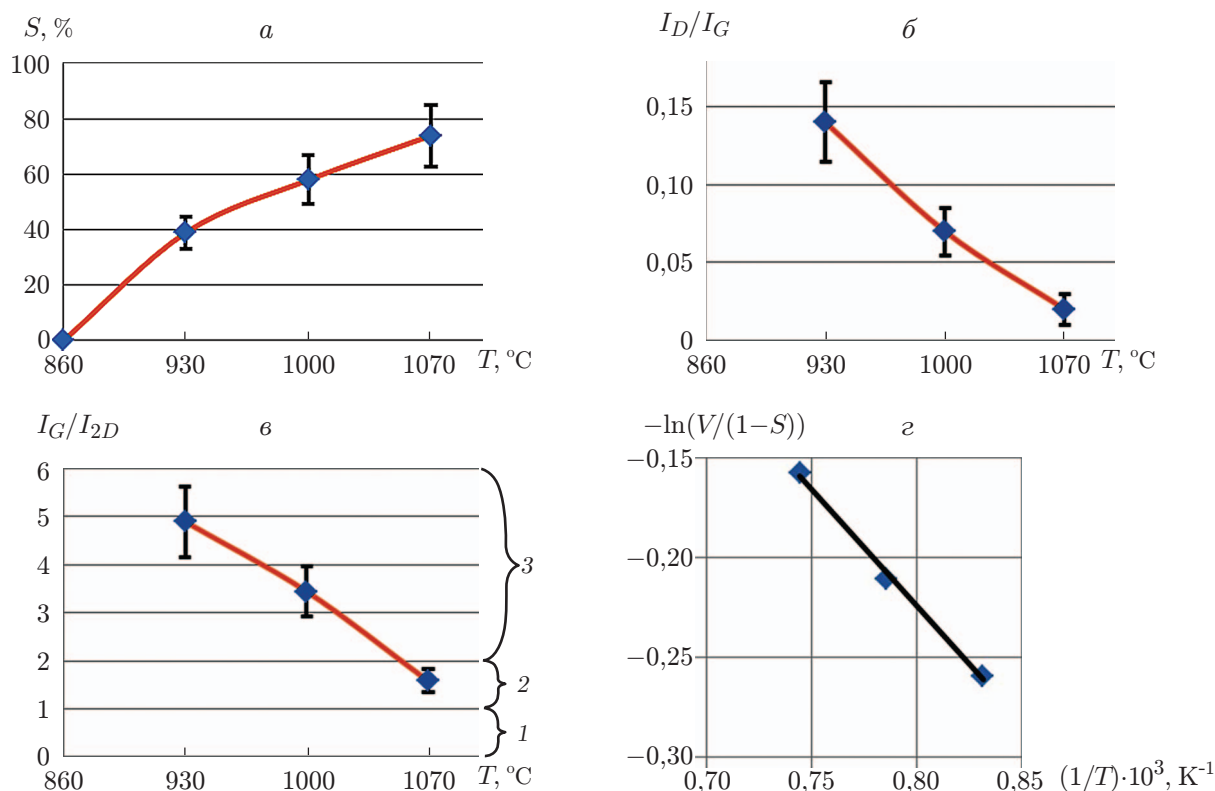


Рис. 5. Зависимости степени покрытия (а), степени дефектности (б), количества слоев (в), энергии активации роста графенового покрытия (г) от температуры синтеза:

1 — один слой графена, 2 — два слоя графена, 3 — три и более слоя графена

чением парциального давления метана. Согласно данным КРС-спектроскопии количество слоев графенового покрытия при этом также увеличивается (см. рис. 4, в).

Влияние температуры синтеза на свойства графенового покрытия показано на рис. 5. Эксперименты проводились для смеси Ar (90,8 %) — H<sub>2</sub> (9 %) — CH<sub>4</sub> (0,2 %), время синтеза составляло 10 мин. При температуре 860 °C графеновое покрытие не формируется, при более высоких температурах происходит формирование графеновых структур на поверхности. С увеличением температуры уменьшаются степень дефектности покрытия и количество слоев графена.

Используя полученную зависимость степени покрытия от температуры, можно определить энергию активации роста графеновых кристаллов. Согласно наиболее распространенной кинетической модели [8] скорость роста покрытия  $V$  пропорциональна площади поверхности медной подложки, не покрытой графеном:

$$V = \frac{d\bar{S}}{dt} = \alpha(1 - \bar{S}) \quad (1)$$

( $\bar{S}$  — степень покрытия медной подложки графеном;  $t$  — время синтеза;  $1 - \bar{S}$  — доля площади медной поверхности, не покрытой графеном). Формула (1) получена в предположении, что метан, который при формировании графенового покрытия служит источником углерода, разлагается только на открытой поверхности медной подложки. Интегрируя уравнение (1), получаем

$$\bar{S}(t) = 1 - e^{-\alpha t}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — константа, зависящая от температуры синтеза. Следовательно,

$$\alpha = -\frac{\ln(1 - \bar{S})}{t}.$$

Для определения энергии активации роста графенового покрытия  $E_a$  используется уравнение Аррениуса в виде

$$\alpha(T) \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура синтеза. Из формулы (3) следует

$$\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = -A \frac{\ln(1 - \bar{S})}{t},$$

где  $A$  — константа. Логарифмируя это соотношение, получаем

$$-\frac{E_a}{kT} = \ln\left(-\frac{A}{t}\right) + \ln(\ln(1 - \bar{S})),$$

или

$$-\ln(\ln(1 - \bar{S})) = \frac{1}{kT} E_a + \ln\left(-\frac{A}{t}\right).$$

Используя последнее уравнение и зависимость степени покрытия медной подложки графеном от температуры (2) при постоянном времени синтеза, по углу наклона кривой этой зависимости можно определить значение энергии активации роста графенового покрытия  $E_a$  в рассматриваемом случае (см. рис. 5, а), которое составило 1,17 эВ. Это значение согласуется с экспериментальными значениями  $E_a = 1,5$  эВ [9] и  $E_a = 2,7$  эВ [8], а также с рассчитанными значениями  $E_a = 1 \div 3$  эВ [10].

Влияние концентрации водорода на рост графенового покрытия исследовалось при следующих значениях параметров: объемная доля  $\varphi_{\text{CH}_4} = 0,10; 0,05; 0,02$  %,  $T = 1070$  °С, время синтеза — 10 мин, объемная доля  $\text{H}_2$  менялась в диапазоне  $\varphi_{\text{H}_2} = 2 \div 45$  %, объемная доля Ag менялась таким образом, чтобы сохранялся общий расход газов, равный 111 ст.см<sup>3</sup>/мин. Зависимости степени покрытия и количества слоев от объемной доли  $\text{H}_2$  представлены на рис. 6.

Во всех сериях экспериментов степень покрытия имеет максимум, который при увеличении концентрации метана сдвигается в область больших концентраций водорода. При этом с увеличением концентрации  $\text{H}_2$  уменьшается размер графеновых доменов, а с уменьшением концентрации  $\text{H}_2$  домены теряют четко выраженную форму шестиугольника и покрытие приобретает сетчатый вид (рис. 7). Данный эффект обусловлен изменением характера взаимодействия атомов на границе растущего графенового кристалла с поверхностью [11].

Растущие графеновые кристаллы образуют сплошное покрытие, при этом кристаллы, формирующиеся на зернах меди с одинаковой кристаллической ориентацией, образуют покрытие с малым количеством дефектов, так как данные кристаллы имеют одинаковую ориентацию [12]. Решетки кристаллов графена, формирующихся на медных зернах с различной кристаллической ориентацией, повернуты относительно друг друга и соединяются, образуя цепочки дефектов. Таким образом, основные зоны дефектов, определяющие качество графеновых покрытий, расположены на границах зерен медной подложки и границах графеновых монокристаллов. Данные зоны возникают при окислении образцов. На рис. 8 представлено изображение частично окисленного графенового покрытия, полученное с помощью оптического микроскопа.

Для повышения качества графенового покрытия необходимо увеличивать размер кристаллических зерен медной подложки, на которой происходит рост покрытия, и уменьшать

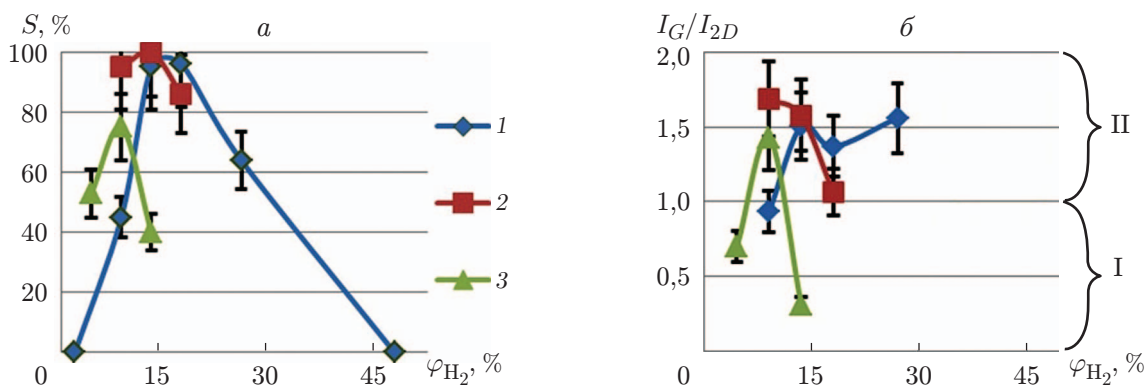


Рис. 6. Зависимости степени покрытия (а) и количества слоев (б) графена от объемной доли  $H_2$  при различных значениях  $\varphi_{CH_4}$ :

1 —  $\varphi_{CH_4} = 0,10$  %, 2 —  $\varphi_{CH_4} = 0,05$  %, 3 —  $\varphi_{CH_4} = 0,02$  %; I — один слой графена, II — два слоя графена

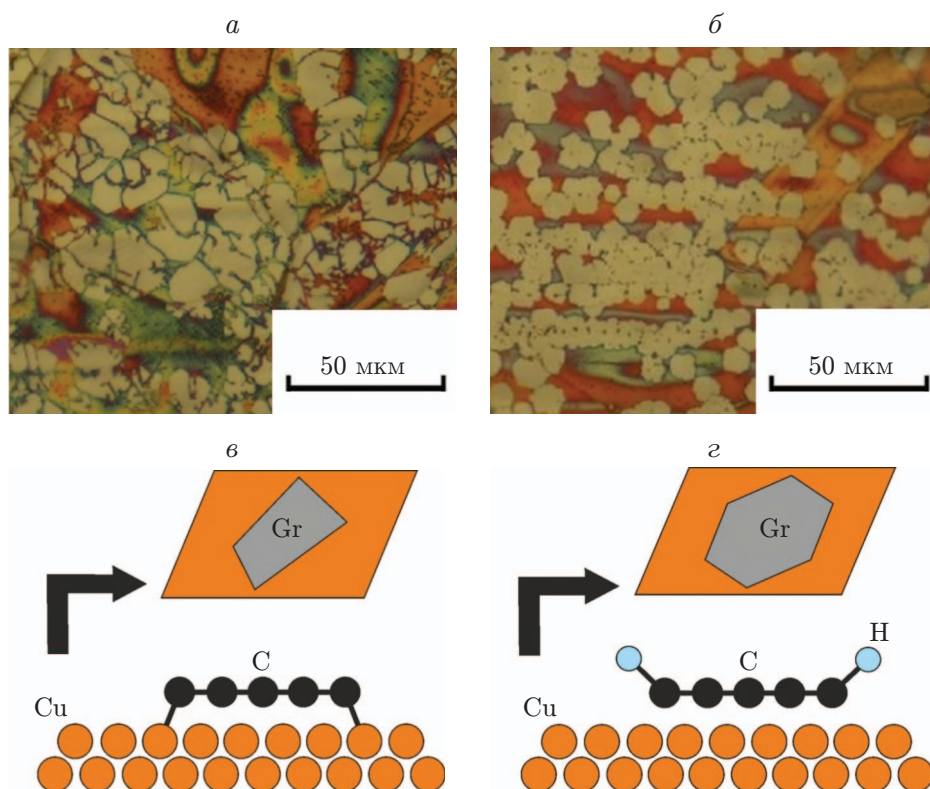


Рис. 7. Оптические фотографии поверхности медной подложки, окисленной на воздухе после синтеза графена при  $t = 10$  мин,  $T = 1070$  °C (а, б), и механизм взаимодействия графеновых кристаллов с поверхностью меди (в, г):

а, в — Ar (95,48 %) —  $H_2$  (4,5 %) —  $CH_4$  (0,02 %), б, г — Ar (86,48 %) —  $H_2$  (13,5 %) —  $CH_4$  (0,02 %)



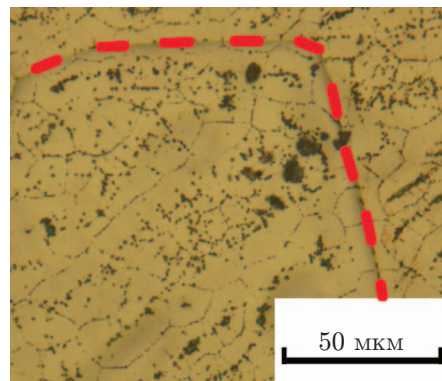


Рис. 8. Оптическая фотография покрытой графеном медной поверхности ( $t = 10$  мин,  $T = 1070$  °С, состав газовой смеси: Ar (81,8 %) —  $H_2$  (18,0 %) —  $CH_4$  (0,2 %), общий расход газов 111 ст.см<sup>3</sup>/мин), окисленной при недостатке кислорода при температуре 220 °С (штриховая линия — граница между зернами меди)

количество зародышей формирующегося графенового покрытия. Концентрация водорода в смеси — основной параметр, определяющий скорость зародышеобразования. Для улучшения качества покрытия используются двухстадийные режимы. На начальной стадии зародышеобразование подавляется, после чего газовая смесь заменяется на смесь, способствующую росту покрытия, при этом основной вклад в увеличение площади покрытия вносят зерна, сформированные на первой стадии [13]. Большинство систем ХОГФ, работающих при атмосферном давлении, характеризуются высокой инерционностью по отношению к замене газовой смеси: расходы газов и объемы камер таковы, что характерные времена замены газовой смеси составляют несколько минут, т. е. имеют порядок времени синтеза. Таким образом, двухстадийный рост графеновых покрытий может быть реализован при расходах газовой смеси, задаваемых в определенной последовательности (см. [14]).

Полученные данные о влиянии параметров синтеза на формирование и рост графенового покрытия показывают, что процесс роста является многопараметрическим. В настоящее время отсутствуют универсальные критерии, определяющие рост покрытия в ХОГФ-реакторах. Это приводит к существенному различию результатов экспериментов (см. [1–4]). Среди указанных в данной работе режимов синтеза наиболее эффективным режимом образования однослойного графенового покрытия является следующий: время синтеза  $t = 10$  мин, температура синтеза  $T = 1070$  °С, состав газовой смеси: Ar (81,8 %) —  $H_2$  (18,0 %) —  $CH_4$  (0,2 %), общий расход газов 111 ст.см<sup>3</sup>/мин; наиболее эффективный режим образования многослойного (2–3 слоя) покрытия: время синтеза  $t = 10$  мин, температура синтеза  $T = 1070$  °С, состав газовой смеси: Ar (86,4 %) —  $H_2$  (13,5 %) —  $CH_4$  (0,1 %), общий расход газов 111 ст.см<sup>3</sup>/мин.

Во многих приложениях графен необходимо переносить на прозрачные диэлектрические подложки. Используемые в настоящей работе методики переноса на ПММА и ПЭТ-ЭВА подробно описаны в работе [15], в которой проведен анализ влияния параметров переноса на сопротивление графенполимерных композитов. В результате переноса графена получены композиты ПММА — графен с сопротивлением  $(0,87 \pm 0,08)$  кОм на единицу площади поверхности для однослойного графена и  $(1,07 \pm 0,15)$  кОм на единицу площади поверхности для многослойного, а также композиты ПЭТ — ЭВА — графен с сопротивлением  $(1,0 \pm 0,3)$  кОм на единицу площади поверхности для однослойного графена,  $(0,8 \pm 0,3)$  кОм на единицу площади поверхности для многослойного графена при удалении медной фольги путем растворения в кислоте и  $4 \div 8$  кОм на единицу площа-

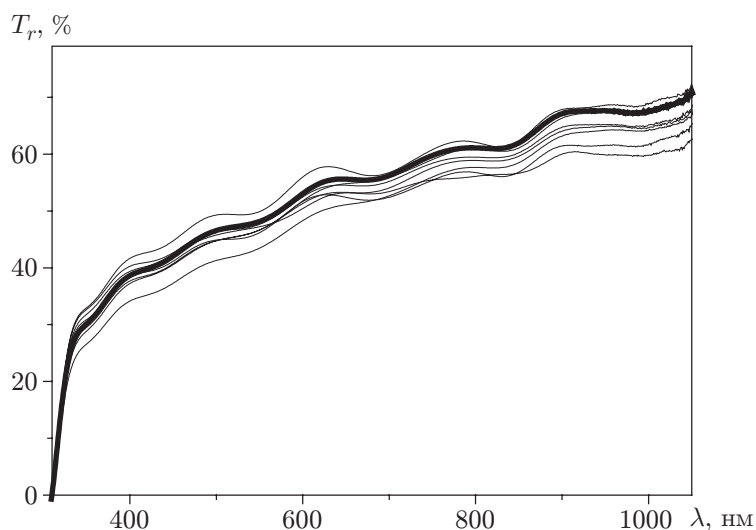


Рис. 9. Спектры пропускания ПЭТ–ЭВА (толстая линия) и композитов ПЭТ — ЭВА — графен (тонкие линии)

ди поверхности для многослойного графена при механическом удалении фольги. На рис. 9 представлены спектры пропускания композитов ПЭТ — ЭВА — графен и ПЭТ–ЭВА ( $T_r$  — прозрачность,  $\lambda$  — длина волны). Видно, что различие значений прозрачности образцов находится в пределах погрешности эксперимента, обусловленной неоднородностью оптических свойств полимера. Теоретически полученное значение прозрачности графенового слоя равно  $T_r = 97,7 \%$ .

Полученные проводящие композиты могут быть использованы в различных приложениях (термоакустические преобразователи, прозрачные проводящие электроды, прозрачные гибкие нагревательные элементы с мощностью до  $0,6 \text{ Вт/см}^2$  на воздухе и  $2,7 \text{ Вт/см}^2$  в воде) [16].

**Заключение.** Таким образом, показано, что синтез графена методом ХОГФ является многопараметрической задачей. Качество образцов определяется степенью дефектности графена, которая зависит как от параметров синтеза, так и от способа и условий переноса. Существующие модельные представления о механизмах роста графеновых структур не позволяют предложить общий режим получения покрытий с заданными свойствами. Исследованы режимы роста графеновых слоев на медной подложке в широком диапазоне значений параметров. Получены режимы, обеспечивающие полное покрытие однослойным и многослойным графеном. Получены композиты ПММА — графен и ПЭТ — ЭВА — графен с сопротивлением  $0,8 \div 1,2$  и  $0,8 \div 8,0 \text{ кОм}$  на единицу площади поверхности соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Suzuki S., Terada Y., Yoshimura M.** Suppression of graphene nucleation by turning off hydrogen supply just before atmospheric pressure chemical vapor deposition growth // *Coatings*. 2017. V. 7, N 11. P. 1–12.
2. **Dhingra S., Hsu J.-F., Vlassioux I.** Chemical vapor deposition of graphene on large-domain ultra-flat copper // *Carbon*. 2014. V. 69. P. 188–193.
3. **Zhang C., Tu R., Dong M.** Growth of umbrella-like millimeter-scale single-crystalline graphene on liquid copper // *Carbon*. 2019. V. 150. P. 356–362.

4. **Sun H., Han Y., Wu J.** Cooling growth of millimeter-size single-crystal bilayer graphene at atmospheric pressure // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120, N 25. P. 13596–13603.
5. **Suk J. W., Kitt A., Magnuson C. W.** Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates // *ACS Nano*. 2011. V. 5, N 9. P. 6916–6924.
6. **Liang X., Sperling B. A., Calizo I.** Toward clean and crackless transfer of graphene // *ACS Nano*. 2011. V. 5, N 11. P. 9144–9153.
7. **Antonova I. V., Golod S. V., Soots R. A.** Comparison of various methods for transferring graphene and few layer graphene grown by chemical vapor deposition to an insulating SiO<sub>2</sub>/Si substrate // *Semiconductors*. 2014. V. 48, N 6. P. 804–808.
8. **Xing S., Wu W., Wang Y.** Kinetic study of graphene growth: Temperature perspective on growth rate and film thickness by chemical vapor deposition // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 580. P. 62–66.
9. **Colombo L., Li X., Han B.** Growth kinetics and defects of CVD graphene on Cu // *ECS Trans.* 2010. V. 28, N 5. P. 109–114.
10. **Kim H., Mattevi C., Calvo M. R.** Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu // *ACS Nano*. 2012. V. 6, N 4. P. 3614–3623.
11. **Kostograd I. A., Boyko E. V., Smovzh D. V.** Effect of hydrogen concentration on CVD synthesis of graphene // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1382. 012157.
12. **Xu X., Zhang Z., Dong J.** Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil // *Sci. Bull.* 2017. V. 62, N 15. P. 1074–1080.
13. **Vlassiuk I., Fulvio P., Meyer H.** Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene // *Carbon*. 2013. V. 54. P. 58–67.
14. **Kostograd 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 // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1105. 012139.
15. **Kostograd I. A., Boyko E. V., Smovzh D. V.** The main sources of graphene damage at transfer from copper to PET/EVA polymer // *Materials Chem. Phys.* 2018. V. 219. P. 67–73.
16. **Smovzh D. V., Kostograd I. A., Boyko E. V.** Joule heater based on single-layer graphene // *Nanotechnology*. 2020. V. 31, N 33. P. 1–8.

*Поступила в редакцию 2/VI 2020 г.,  
после доработки — 2/VI 2020 г.  
Принята к публикации 29/VI 2020 г.*

---