

На правах рукописи

Бойко Евгений Викторович

**ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТЕПЛООБМЕН
И ТЕРМОАКУСТИКА ГРАФЕНОВЫХ ПЛЁНОК**

1.3.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. —
2. —
3. —

Ведущая организация

—

Защита состоится « ____ » _____ 202X г. в _____ часов на заседании диссертационного совета хх.х.ххх.хх, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: ул. Лаврентьева 1, г. Новосибирск.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, <http://www.xxx.xx.ru/>

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью организации, просьба направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета хх.х.ххх.хх по адресу: XXXXXX, г. X, X, X, e-mail: xxx@xx.xx.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 202X г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

—

ФИО

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Уникальные свойства графена позволяют создавать на его основе широкий класс композитов и функциональных покрытий. Среди теплофизических приложений следует отметить два направления использования графена: в качестве нагревательного элемента и в качестве защитного покрытия. Основные преимущества использования графена в данных направлениях заключаются в его экстремально низкой тепловой инерции и малой толщине, что позволяет создавать в том числе малоразмерные, порядка микрометра, нагревательные элементы с высокой скоростью нагрева и остывания. Еще одними преимуществами являются газонепроницаемость графена, а также его высокая устойчивость к агрессивным средам. За счет этого графен может быть как самостоятельным нагревателем стойким к различным атмосферам, так и использоваться в качестве защитного покрытия элементов, которые меняют свои свойства при термическом воздействии в присутствии кислорода или каких-либо других окислителей.

Низкая тепловая инерция делает графен идеальным кандидатом для создания термофонов — устройств, в основе работы которых лежит явление термоакустики или преобразования тепла в звук. Главное отличие термофонов от обычных источников звука, например, динамиков или пьезопреобразователей — полное отсутствие механически подвижных элементов в конструкции устройства. Данное обстоятельство приводит к тому, что амплитудно-частотная характеристика термофонов является однородной в частотном диапазоне до 1 МГц. Для термоакустики наиболее подходящим является графен, получаемый методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Данный метод позволяет контролировать количество слоёв и площадь покрытия, что в свою очередь влияет на общую теплоёмкость графеновой плёнки и её вольтамперные характеристики. Графеновое покрытие, полученное ХОГФ методом, является поликристаллическим. В

работе показано, что при протекании электрического тока через поликристаллическое покрытие графена возникает неравномерное температурное распределение в пределах отдельно взятых кристаллов графена: периферия кристалла графена имеет более высокую температуру по сравнению с его центром и подобный перепад температур может достигать десятков градусов, что, в свою очередь, может влиять на акустическое поле, формируемое у поверхности графена. В основе существующих теоретических моделей термоакустического излучения графена лежит предположение, что тепло в графеновом покрытии выделяется равномерно и особенности неравномерного тепловыделения в кристаллических зернах графена не рассматриваются. Очевидно, что необходима более точная теоретическая модель, учитывающая поликристаллическую структуру ХОГФ графена для описания термоакустического излучения.

Благодаря своей газонепроницаемости графеновое покрытие препятствует изменению степени черноты металла, за счет предотвращения диффузии молекул кислорода к его поверхности и, соответственно, последующего процесса окисления. Сохранение чистой неокисленной гладкой поверхности металла позволяет существенным образом снизить энергетические потери при лучистом теплообмене. Подобные свойства графенового покрытия открывают перспективы его использования в промышленности, где требуется снижение энергетических потерь, сохраняя при этом основные свойства элементов без изменений. Следует отметить, что выдающиеся свойства графена не могут быть использованы в полной мере из-за наличия дефектов в самом графеновом покрытии. Большинство приложений подразумевают использование поликристаллического графена в качестве функционализирующего покрытия металлов, полимеров. И хотя вопросы теплообмена в подобных системах играют чрезвычайно важную роль — на сегодняшний день они изучены слабо.

Таким образом, в данной работе внимание сосредоточено на исследовании влияния поликристаллического ХОГФ графена на

радиационный теплообмен, а также исследовании термоакустического эффекта в графеновых композитах.

Цель работы: исследовать влияние поликристаллического ХОГФ графена на радиационный теплообмен, а также исследовать термоакустический эффект в графеновых композитах.

В соответствии с описанной целью были поставлены следующие **задачи**:

- Разработать метод создания композитов на основе поликристаллической графеновой пленки, полученной методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ);
- Исследовать процессы лучистого теплообмена в медных образцах с графеновым покрытием;

Исследовать особенности термоакустического эффекта в поликристаллическом графеновом покрытии.

Научная новизна работы:

Впервые представлена возможность использования графенового покрытия для сохранения степени черноты медной поверхности при температурах до 155 °С.

Впервые экспериментально показано, что звуковое излучение обусловлено термоакустическим эффектом, а не механическими колебаниями.

Впервые показано, что неоднородность акустического поля заметна лишь на масштабах порядка размера кристаллов графена (в данной работе, 50 — 200 мкм).

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных аналитических методов, стандартных экспериментальных методик, оценкой величин погрешностей, воспроизводимостью результатов, проведением калибровочных измерений, сравнением с известными в литературе экспериментальными, аналитическими и численными результатами.

Практическое значение работы:

Научная значимость работы, состоит в развитии подходов к модификации теплофизических свойств с использованием графеновых покрытий и разработке теоретических моделей теплообмена графеновых пленок с окружающей средой. Практически показано, что графеновое покрытие может эффективно использоваться в качестве покрытия стабилизирующего степень черноты тел в диапазоне температур до 155 °С, что может быть востребовано в современных теплообменных устройствах и антеннах. Полученные экспериментальные и теоретические данные могут быть использованы для создания разновидностей термоакустических преобразователей на основе поликристаллического графена.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния графенового покрытия на степень черноты медных образцов.
2. Экспериментальные данные механических колебаний графенового композита при термоакустическом эффекте.
3. Результаты расчета влияния поликристаллической структуры графенового покрытия на интенсивность формируемого звука при термоакустическом эффекте.

Личный вклад автора

Основные научные результаты, включенные в диссертацию и выносимые на защиту, получены соискателем лично. Постановка задач исследования проводилась диссертантом лично и в соавторстве с коллегами д.ф.-м.н. Д.В. Смовж, к.ф.-м.н. И.А. Костоград, к.ф.-м.н. А.А. Пильник, П.Е. Маточкин. Автор принимал непосредственное участие в проектировании, изготовлении и запуске экспериментальных установок, проведении экспериментальных исследований, анализе экспериментальных данных, подготовке публикаций по результатам исследований.

Апробация работы

Результаты и материалы диссертационного исследования обсуждались:
– на международных конференциях:

Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», (Москва, г. Троицк, 2021), Международная конференция Новые Углеродные Наноматериалы: Ультратонкие Алмазные Пленки, (Москва, 2021), 58-я Международная научная студенческой конференции» (Новосибирск, Россия, 2020), Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Томск, 2024)

– на всероссийских конференциях:

XXXVI «Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2020), Всероссийская школа-конференции молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2020), V Всероссийская конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, 2020), Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых учёных «Теплофизика и физическая гидродинамика», (Севастополь, 2021), Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, (Санкт-Петербург, 2021), Всероссийская конференция “XL Сибирский теплофизический семинар” (Новосибирск, 2024), IX Всероссийская конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Сочи, 2024)

Публикации

По теме диссертации автором опубликовано 16 печатных работ, из них: 5 — в ведущих реферируемых отечественных и зарубежных журналах из списка ВАК при Минобрнауки России (Письма о материалах, Прикладная механика и техническая физика, International Journal of Thermophysics, Vacuum, Materials Research Express, Nanotechnology, Materials Chemistry and Physics);

11 — в материалах международных и российских конференций и семинаров (Journal of Physics: Conference Series, IEEE, Materials Today: Proceedings).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 3 таблицы, 41 рисунок и состоит из введения, пяти глав, заключения. Библиографический указатель содержит 90 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении даётся краткое описание актуальности использования графена в качестве защитного покрытия, эффекта термоакустики, его ключевых особенностей. Сформулирована цель работы и её задачи. Представлены основные положения, выносимые на защиту и краткое описание диссертации по главам.

В первой главе проведён литературный обзор по научной теме. Описаны защитные свойства графена, использование его в качестве нагревательных элементов, а также описано развитие исследований в области термоакустики, об основных экспериментальных достижениях и о ряде теоретических моделей, созданных для описания термоакустического эффекта.

Во второй главе описывается способ синтеза графенового покрытия, а также методы характеристики образцов. Для синтеза графена использовался метод химического осаждения из газовой фазы. Развита режимы синтеза графенового покрытия на массивных медных образцах и плоских медных фольгах. Рост графена происходил за счёт термокаталитического разложения метана на медной каталитической поверхности при температуре 1075 °С. Анализ структуры слоёв графена производился с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Кристаллографическая структура медной поверхности анализировалась методом дифракции отражённых электронов (EBSD). Описываются способы переноса графена с медной фольги на полимерную ПЕТ/EVA и стеклянную подложки для изготовления термоакустических преобразователей.

В третьей главе рассмотрено различие в процессах лучистого теплообмена для медных цилиндров с чистой поверхностью и поверхностью, покрытой поликристаллическим графеновым покрытием.

Нагрев исследуемых образцов осуществлялся с использованием трубчатого электронагревателя (ТЭН) при различных уровнях мощности: 2.3 Вт, 6.4 Вт, 9.2 Вт и 14.4 Вт. Динамика изменения температуры внутри образцов в процессе нагрева представлена на рисунке 1.

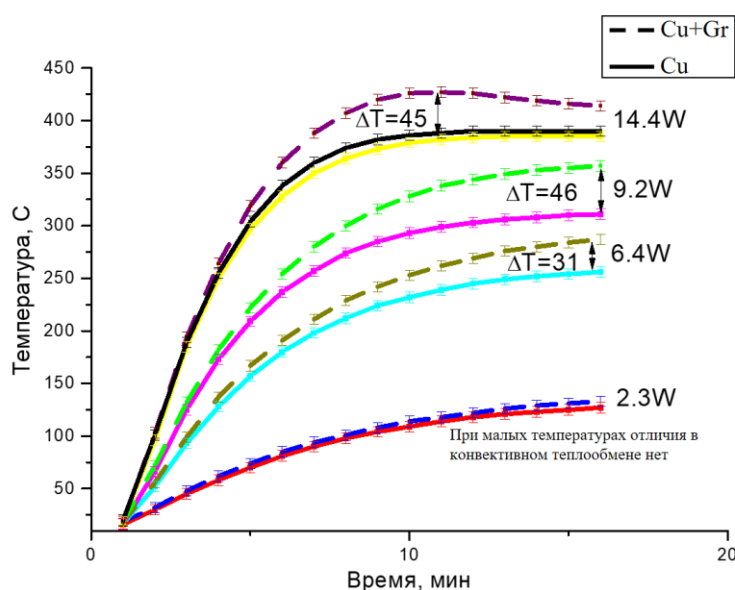


Рисунок 1 — Изменение температуры образца с течением времени.

Анализ термодинамических характеристик образцов при различных мощностях позволяет выделить несколько ключевых особенностей. При относительно низком уровне мощности (2.3 Вт) вклад радиационного теплообмена в общий тепловой баланс системы оказывается незначительным. В результате этого равновесные температуры образцов с покрытием и без него практически совпадают, что указывает на отсутствие заметного влияния графенового покрытия на теплопередачу в данном режиме нагрева. С увеличением мощности, начиная с 6.4 Вт и особенно при 9.2 Вт, становится заметным расхождение в температурных показателях между образцами с различными покрытиями. При достижении мощности 14.4 Вт разница в равновесных температурах достигает своего максимума и составляет 45 °C. Такое значительное отличие подтверждает существенное влияние типа покрытия на процессы теплообмена. Для всех исследуемых образцов

геометрия оставалась неизменной. Число Нуссельта составляло 9.2 ± 0.1 , что соответствует ламинарному режиму конвекции, рисунок 2.

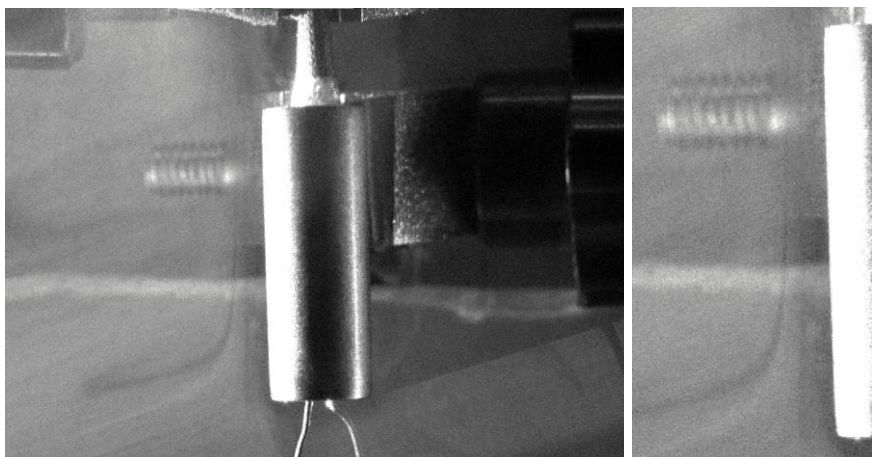


Рисунок 2 — Снимок конвективного потока у поверхности образца, покрытого графеном, при температуре поверхности $355\text{ }^{\circ}\text{C}$. В данных условиях коэффициент теплоотдачи для системы составлял $12\text{ Вт/м}^2\text{К}$. Кондуктивная составляющая теплового баланса была принята равной нулю, поскольку использованные токопроводящие провода обладали малым поперечным сечением (0.25 мм^2) и были дополнительно теплоизолированы, для минимизации тепловых потерь. Различие в равновесных температурах образцов с различными покрытиями объясняется разной степенью черноты их поверхности. Чистая отполированная медная поверхность обладает низкой степенью черноты, которая варьируется в пределах $0.02\text{—}0.05$. При высоких температурах в воздушной среде медь подвергается окислению, что приводит к формированию оксидного слоя, в результате чего степень черноты медной поверхности увеличивается до значений, близких к 0.7 .

Графеновое покрытие, использованное в эксперименте, обладает важной защитной функцией, предотвращая окисление медной поверхности благодаря своей газонепроницаемости. Таким образом, покрытие из графена не только сохраняет исходные теплотехнические характеристики медной поверхности, но и предотвращает изменение степени черноты, что напрямую влияет на процессы радиационного теплообмена.

Для количественной оценки степени черноты образцов типа с чистой поверхностью и с графеновым покрытием, были сделаны и проанализированы

тепловизионные снимки, при нагревании образцов ТЭНом мощностью 14.4 Вт, рисунок 3.

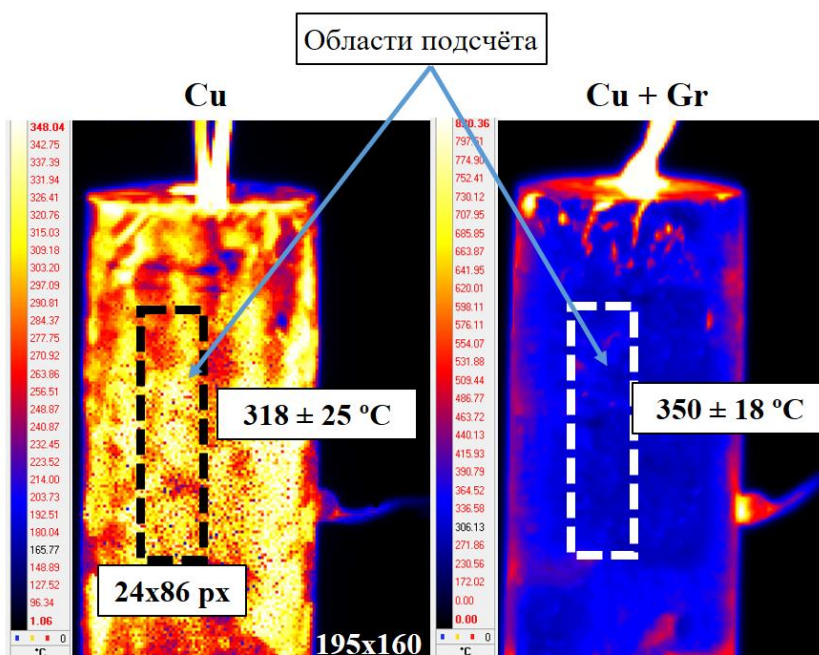


Рисунок 3 — Тепловизионные снимки образцов Cu и Cu + Gr, слева и справа соответственно. На снимке отмечена область подсчета средней температуры (среднее число точек составляло ~1300).

Для каждого образца была выделена область, содержащая в среднем около 1300 точек измерения, что позволило рассчитать среднюю температуру поверхности. В дальнейшем производилось варьирование коэффициента степени черноты ϵ , пока рассчитанная по тепловизионным снимкам средняя температура не совпала с показаниями термопары, установленной на поверхности образца. На основе этих данных был получен коэффициент ϵ , характеризующий степень черноты материалов, результаты анализа представлены на рисунке 4.

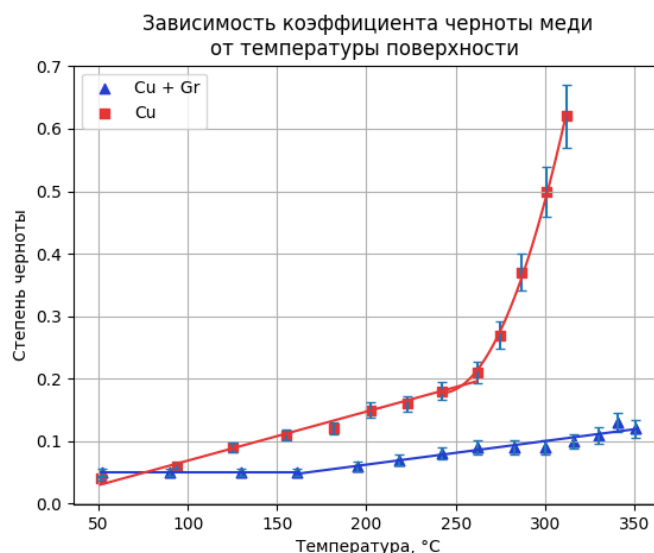


Рисунок 4 — Изменение степени черноты меди при нагревании с графеновым покрытием и без — обозначены синим и красными цветами соответственно.

Анализ показал, что при температурах ниже 155 °С наличие графенового покрытия приводит к тому, что степень черноты ε не изменяется, и находится в пределах от 0.04 до 0.06. Свыше 155 °С наблюдается линейное изменение коэффициента ε с ростом температуры достигая максимального значения в 0.12 при температуре поверхности 350 °С. В то же время, для меди без покрытия коэффициент ε изменяется с момента начала нагрева. До 242 °С изменение степени черноты несет линейный характер, достигая значения 0.18, при этом на данном этапе формируется оксидный слой Cu_2O . При превышении данной температуры, Cu_2O окисляется до CuO , и, таким образом, у медного образца без графенового покрытия происходит увеличение степени черноты до 0.62. Степень черноты изменяется экспоненциальным образом, что обусловлено ускорением окислительных процессов: оксидный слой меди формируется со скоростью $2 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ при 200 °С и $60 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ при 300 °С. Для сравнения, при тех же температурах, степень черноты меди, покрытой графеном, держится на уровне 0.12, что подтверждает эффективность графенового покрытия в предотвращении окисления медной поверхности. При этом максимальная мощность радиационного излучения при температуре поверхности 318 °С составила $4 \pm 0.3 \text{ кВт}/\text{м}^2$ для медного цилиндра без

покрытия и 1 ± 0.1 кВт/м² для цилиндра с графеновым покрытием, что указывает на существенную разницу в теплоизлучении.

Следует отметить, что даже несмотря на наличие графенового покрытия, степень черноты незначительно, но изменяется. Когда речь заходит о газонепроницаемости графена, то чаще всего имеют в виду бездефектный монокристаллический графен, который способен сохранять поверхность от воздействия внешней среды на протяжении длительного периода. В нашем же случае, мы имеем дело с поликристаллическим графеновым покрытием, имеющим различного рода дефекты (точечные дефекты, границы кристаллов, разрывы), в связи с чем и наблюдается, хоть и медленный, процесс окисления поверхности металла. Предполагается, что основной вклад в поликристаллическом покрытии графена в процесс окисления поверхности вносят границы кристаллов — места, где происходит наиболее интенсивный процесс диффузии молекул кислорода к металлической поверхности. Одним из вариантов решения проблемы диффузии кислорода является выращивание поликристаллического покрытия графена с большим латеральным размером зерна, тем самым снижая общую площадь границ кристаллов и, тем самым снижая вероятность диффузии кислорода. Тем не менее использование графена в качестве защитного покрытия оправдано и может быть использовано не только с медью, но и с другими металлами или их сплавами. Основным ограничением данного типа покрытия является его низкая стойкость к механическому воздействию (например, абразивные материалы) и, следовательно, применение графенового покрытия возможно в тех сферах, где механическое воздействие представлено минимально (например, полупроводниковая сфера, микро- и наноэлектроника).

В четвертой главе рассмотрена теоретическая сторона термоакустического эффекта. Описаны основные способы генерации термоакустического излучения, термоакустическая модель Дашевского и

проведен расчёт КПД термоакустического преобразователя. Рассмотрены особенности температурного распределения в кристаллах графена.

При протекании электрического сигнала с частотой ω , на выходе будут получены акустические волны удвоенной частотой – 2ω . Во втором случае, при одновременном протекании и постоянного тока, и переменного излучаемые звуковые волны будут иметь частоту ω , равную частоте переменного электрического сигнала, рисунок 5.

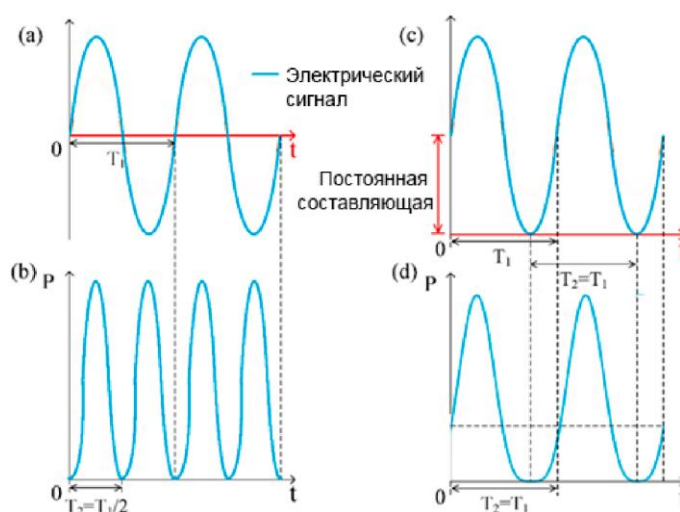


Рисунок 5. Выделение мощности при переменном электрическом сигнале со смещением и без смещения

Распределение температуры на поверхности токопроводящего слоя определяется совокупным действием постоянного и переменного электрических сигналов – $I_0 + I_m e^{i\omega t}$, (ω – частота электрического сигнала).

Выделяемое количество тепла в секунду описывается следующим образом:

$$p = (I_0 + I_m \cos \omega t)^2 R = (I_0^2 + 2I_0 I_m \cos \omega t + I_m^2 \cos^2 \omega t) R = \\ = \left[I_0^2 + 2I_0 I_m \cos \omega t + \frac{I_m^2}{2} (1 + \cos 2\omega t) \right] R$$

где R – омическое сопротивление токопроводящего покрытия

Если постоянная составляющая тока I_0 равна нулю, то уравнение упрощается:

$$p = R \cdot I_m^2 \cos^2 \omega t = \frac{R \cdot I_m^2}{2} (1 + \cos 2\omega t)$$

Из полученного уравнение видно, что при прохождении только переменной составляющей электрического сигнала поток тепла будет изменяться с удвоенной частотой, что в свою очередь, приведёт к возникновению в токопроводящем покрытии осциллирующего температурного поля. При этом её амплитуда будет определяться амплитудой переменной составляющей электрического сигнала.

Рассмотрена теоретическая модель Дацевского. Основные положения данной теории заключаются в том, что всё выделяющееся джоулево тепло распределяется между плёнкой, подложкой и атмосферой пропорционально теплоёмкостям их прогретых слоёв. Данная теплоёмкость зависит от глубины теплового проникновения и вычисляется, как произведение толщины, площади, плотности и удельной теплоёмкости. Приведены некоторые выкладки по выводу формулы для расчета звукового давления для точечного источника, которая затем обобщена для протяженного источника звука. Для расчёта амплитуда давления, создаваемого протяжённым термоакустическим преобразователем, необходимо разбить поверхность на N точечных источников. При этом суммарная тепловая энергия должна быть распределена между всеми точечными источниками, рисунок 6.

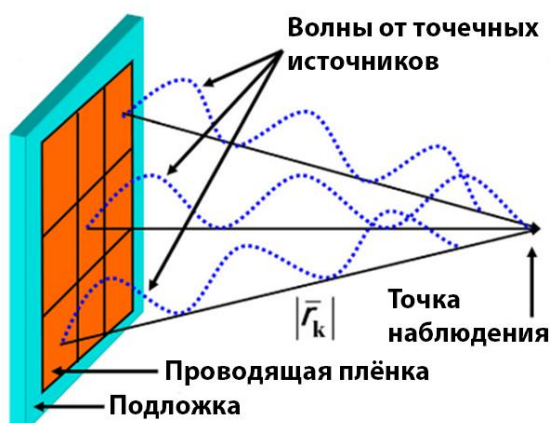


Рисунок 6. Схематическое представление токопроводящей плёнки в виде набора точечных источников.

Таким образом значение звукового давления в некоторой точке пространства будет определяться суперпозицией всех давлений от каждого точечного источника:

$$\Delta p_{\text{среда}}(r, f) = \sum_{k=1}^n \frac{3 \cdot I^2 R \cdot f}{8 \cdot \pi \cdot c_{\text{среда}}^2 \cdot r_k} \cdot A \cdot e^{-\alpha(r_k - \frac{c}{2 \cdot f})} \cdot \left| e^{-i2\pi \frac{r_k \cdot f}{c_{\text{среда}}}} \right|$$

где:

$$A = \frac{(\sqrt{k\rho c_p})_{\text{среда}}}{(\sqrt{k\rho c_p})_{\text{подложка}} + (\sqrt{k\rho c_p})_{\text{плёнка}} + (\sqrt{k\rho c_p})_{\text{среда}}}$$

k , ρ и c_p - теплопроводность, плотность и удельная теплоемкость материала (среды или подложки) соответственно, t – период нагрева.

Полученное выражение использовалось для теоретического описания звукового давления, с использованием графен-полимерных термоакустических преобразователей.

С помощью данной модели был произведен расчёт КПД термоакустического преобразователя, который лежит в диапазоне $10^{-6} \leq \eta \leq 10^{-4}$. Для сравнения, обычные значения КПД для Ni-Fi и студийных динамиков лежат в диапазоне $0.002 \leq \eta \leq 0.1$ (от 0.2 % до 10 %).

Также была предложена модель, описывающая профиль температур внутри кристалла графена, рисунок 7.

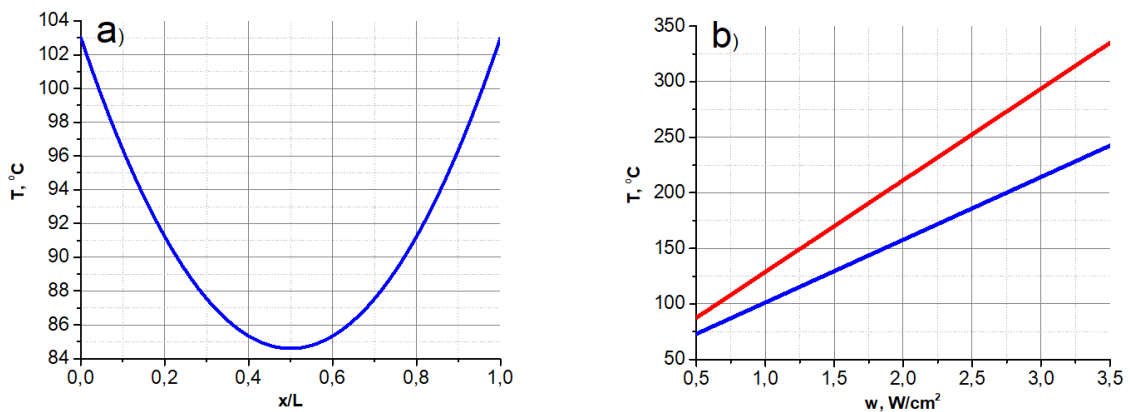


Рисунок 7 — (а) Распределение температуры в графеновом кристаллите на воздухе при удельной мощности $w = 0.7$ Вт/см². (б) График зависимости температуры в самых горячих (красная линия) и холодных (синяя линия) зонах кристаллита от рассеиваемой мощности.

Для кристаллита графена размером 200 мкм расчетный диапазон температур составляет от 84.5 °С до 103.2 °С, что соответствует среднему значению теплоотдачи при температуре поверхности 90.55 °С. Полученное температурное распределение было использовано в расчётах звукового

давления: при разбиении всей поверхности на отдельные точечные источники, где вся мощность была распределена согласно полученному температурному профилю.

В пятой главе была проведена экспериментальное доказательство природы термоакустики и апробирована модель Дащевского.

Для экспериментальной проверки термоакустики графеновое покрытие было нанесено на закаленную жаропрочную стеклянную подложку M009 Robax. Выбор обусловлен высокой температурой термоакустического преобразователя, в то время как полимерные подложки обладают ограниченной термостойкостью и начинают деградировать при температурах выше 90 С. Для экспериментальной проверки термоакустического эффекта требовалась генерация звука высокой интенсивности, что в свою очередь означает высокие рабочие температуры преобразователя, рисунок 8.

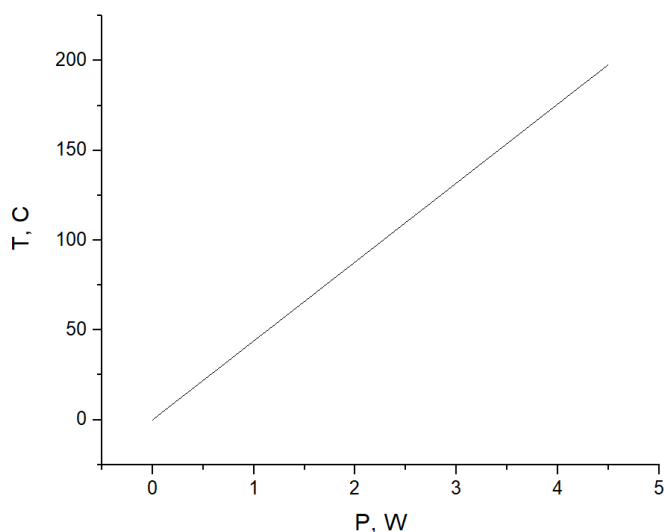


Рисунок 8 — Зависимость равновесной температуры термоакустического преобразователя на стекле от мощности тепловыделения
Кроме того, при исследовании механических колебаний поверхности термоакустического преобразователя методами атомно-силовой микроскопии, решающее значение имел низкий коэффициент теплового расширения подложки. Характерное увеличение температуры стеклянной подложки за время проведения эксперимента (90 секунд) при максимальной мощности 4.18 Вт/см² составляет 30 градусов, что соответствует увеличению

линейных размеров подложки на 4 нм. Для минимизации влияния термического расширения алюминиевой плиты, между стеклянной и алюминиевой плитой был размещен слой теплоизолятора.

У изготовленного термофона была исследована амплитудно-частотная характеристика при различных мощностях, рисунок 9.

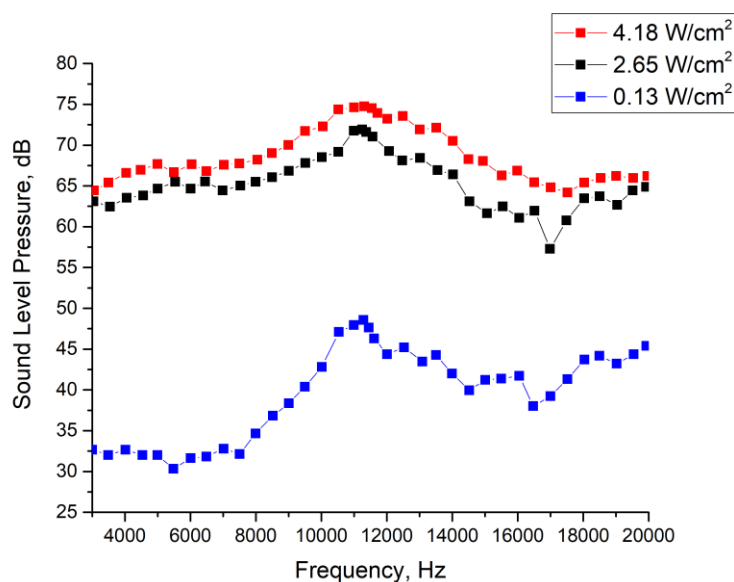


Рисунок 9 — АЧХ термоакустического преобразователя на стекле при различных мощностях

Амплитудно-частотная характеристика высокой выделяемой мощности до 11 кГц равномерная. Максимальный уровень звукового давления на расстоянии 20 мм составил 75 дБ при удельной мощности 4.18 Вт/см². С целью экспериментального определения амплитуды колебания подложки при термоакустическом эффекте термофон был размещен в сканирующем зондовом микроскопе «Наноскан-3D». Сканирование профиля производилось поперёк образца: в начале зонд располагался на поверхности стекла, затем, перемещаясь, переходил через границу нанесенной графеновой пленки. Протяженность профиля составляла 450 мкм, длительность сканирования — 90 секунд, рисунок 10.

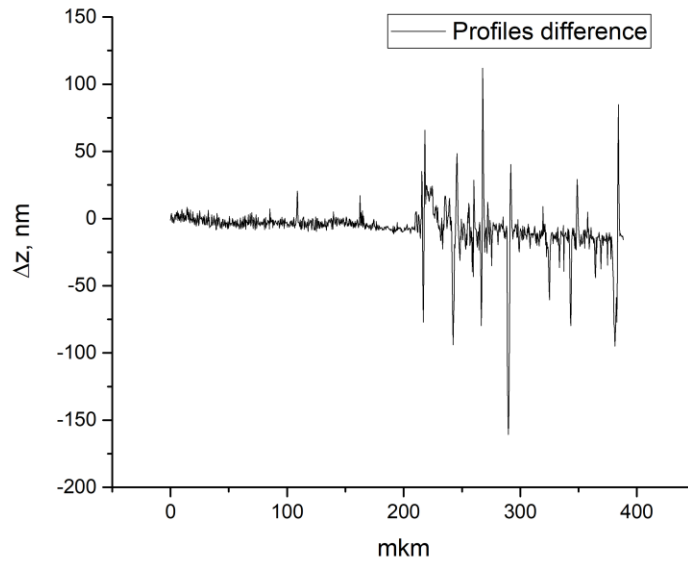


Рисунок 10 — Разница АСМ профилей поверхности термоакустического преобразователя в отключенном и включенном состояниях. Сканирование производилось при включенном и отключенном состояниях термофона. Средняя разница между профилями составляла 8 нм, при этом максимальное значение составляла — 161 нм. Таким образом, максимальная амплитуда колебания подложки не превышала 161 нм, при этом уровень звукового давления термофона составлял 65 дБ. Был произведен теоретический расчет зависимости уровня звукового давления от амплитуды колебания подложки при фиксированной частоте, рисунок 11.

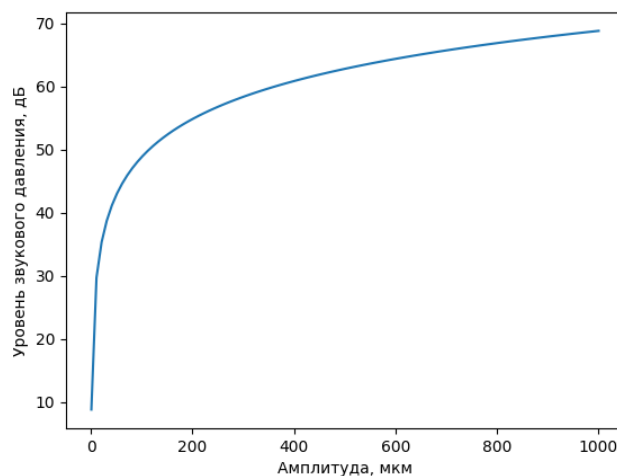


Рисунок 11 — Уровень звукового давления в зависимости от амплитуды колебаний диафрагмы при частоте 3 кГц

Как видно из графика, при частоте 3 кГц амплитуда колебаний поршневой диафрагмы вплоть до 600 - 700 мкм не может обеспечить громкость звука в 65 дБ, даже при отсутствии диссипации энергии звука. Рассчитанное значение амплитуды колебаний превышает наблюдавшееся в эксперименте на 3 порядка.

Таким образом, экспериментальные значения амплитуды колебания подложки термоакустического преобразователя недостаточны для обеспечения уровня наблюдавшегося звукового давления.

Для исследования влияния особенностей теплового выделения в поликристаллическом графеновом покрытии был подготовлен набор из термоакустических преобразователей на основе полимер-графеновых композитов. Образцы были изготовлены одинаковым образом, с одинаковой геометрией. Образцы имели различие в омическом сопротивлении, что приводило к различной термоакустике. Для каждого образца модельные данные были получены с учетом их конкретных свойств и геометрии. С каждого образца была снята амплитудно-частотная характеристика и было проведено сравнение с расчетными данными, полученными с помощью модели Дащевского. Экспериментальные данные были получены при фиксированной амплитуде напряжения сигнала. Выделяемая мощность лежала в пределах 0.03 — 0.11 Вт/см². Дальнейшее повышение мощности могло привести к деградации полимерной подложки: вследствие неоднородности прогрева кристалла графена возникает локальный перегрев полимера и последующей его деформации, что в конечном счете приводило к повреждению графенового покрытия. Параметры каждого образца (площадь, выделяемая мощность, средний латеральный размер кристалла графена) были учтены при апробации модели Дащевского. Результаты сравнения теоретического расчета с экспериментальными данными представлены на рисунке 12.

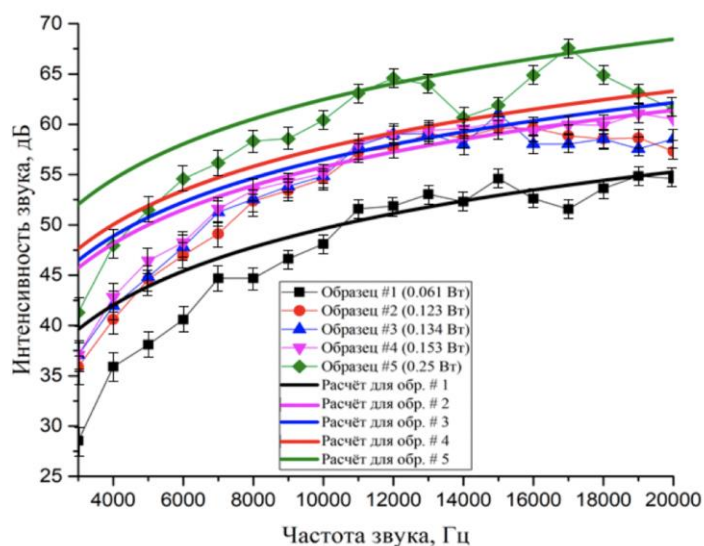


Рисунок 12 — Теоретические и экспериментальные значения интенсивности звука для 5 образцов с различной вкладываемой мощностью.

В целом модель показала хорошее согласование с опытными данными в диапазоне частот от 7 кГц до 20 кГц. В качестве опорной точки была взята частота в 12 кГц, при которой был проведен расчет звукового давления вблизи поверхности поликристаллического покрытия графена.

При моделировании учитывалась неравномерность выделения тепла в пределах отдельно взятых кристаллов графена. Полученные расчетные данные представлены на рисунке 13. Вследствие неоднородности электрического сопротивления графенового слоя, джоулево тепло выделяется неравномерно: основная часть выделяется на границах кристаллов графена, в то время как наименьшее количество — в центре.

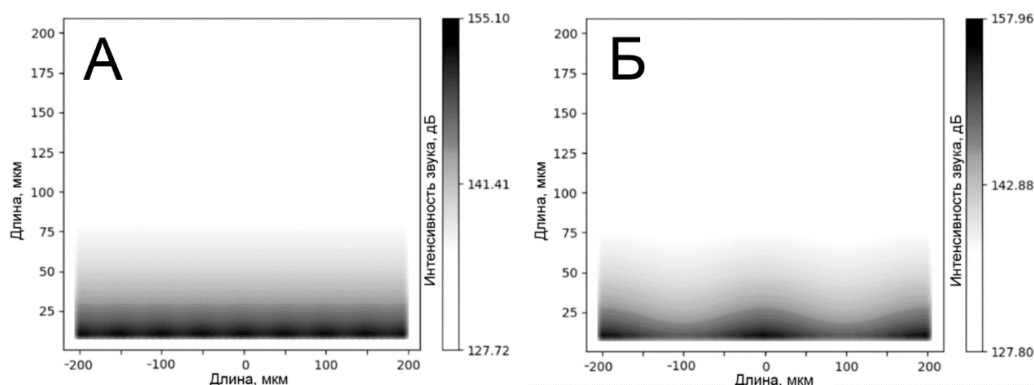


Рисунок 13 — Распределение интенсивности звука у поверхности графена в зависимости от размера кристаллитов: А) — протяжённость кристалла 50 мкм, Б) — протяжённость кристалла — 200 мкм.

Так как давление, создаваемое термоакустическим излучением, прямо пропорционально выделяемой мощности, акустическое поле вблизи

поверхности тоже является неоднородным. Однако такая неоднородность заметна лишь на масштабах порядка размера кристаллов графена и на больших расстояниях разница в интенсивности звукового излучения между покрытиями с различными размерами кристаллитов пренебрежимо мала. С уменьшением латерального размера кристалла графена уменьшается и неоднородность, однако с ростом количества зерен увеличивается и общая площадь, занимаемая границами зерен. Они в свою очередь могут быть охарактеризованы как место с повышенной концентрацией дефектов, что оказывает заметное влияние как на электрические, так и на тепловые свойства графенового покрытия — обычно снижая показатели теплопроводности и электропроводности. С другой стороны, с увеличением площади кристалла графена, общее электрическое сопротивление покрытия снижается и тем самым выделение основной части тепла происходит не на всей площади. Таким образом, при работе с термоакустическими преобразователями необходимо соблюдать баланс между вольтамперными характеристиками образца и термическими параметрами.

Для того, чтобы оценить качество полученных термофонов, было проведено сравнение с аналогичными устройствами, представленными в научной литературе, рисунок 14.

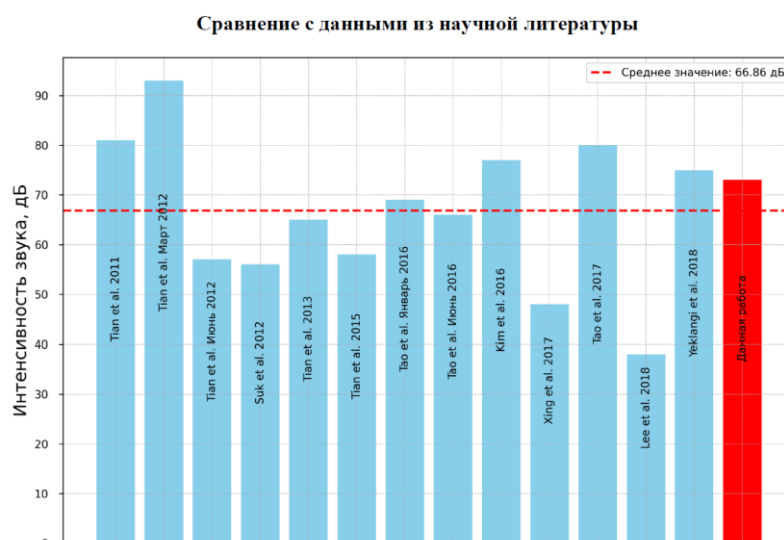


Рисунок 14 — сравнение генерируемого уровня звукового давления с литературными данными. Значения нормированы на мощность, расстояние и площадь образцов.

Из диаграммы (рисунок 14) легко видеть, что интенсивность генерируемого звукового излучения нашим термоакустическим преобразователем зачастую не просто сравнимо, но и превышает по данному параметру свои аналоги даже с учётом вкладываемой мощности и расстояния, на котором проводились измерения. Без преувеличения можно отметить, что характеристики термоакустических преобразователей, изготовляемых при помощи нашего метода, находятся на мировом уровне.

Результаты работы могут быть использованы при конструировании термоакустических преобразователей. Основными параметрами, влияющими на эффективность термоакустических преобразователей на подложках, являются отношение тепловых инерций подложки и окружающей среды, подводимая мощность, частота возбуждения, скорость звука и теплоемкость пленки преобразователя.

Термоакустические преобразователи подходят для генерации звукового излучения в широком диапазоне, а также есть возможность создания более оптимизированных термоакустических преобразователей, которые могут зарекомендовать себя в качестве альтернативы пьезоэлектрических преобразователей. Среди возможных путей оптимизации можно отметить создание фокусирующих конструкций, подбор материала подложек с более низким коэффициентом теплопроводности (аэрогель) или использование подложек с некоторыми конструктивными особенностями, например, пористые подожки.

В заключении приведены основные результаты диссертации:

Развиты режимы синтеза графенового покрытия на массивных медных образцах и разработан способ создания термоакустических преобразователей с рабочей температурой до 350 °С.

Впервые представлена возможность использования графенового покрытия для сохранения степени черноты медной поверхности при температурах до 155 °С.

Показано, что графеновое покрытие позволяет предотвратить окисление поверхности меди до 155 °С, что приводит к сохранению коэффициента черноты поверхности, соответствующего чистой меди ($\epsilon = 0.02$).

Впервые экспериментально показано, что звуковое излучение обусловлено термоакустическим эффектом, а не механическими колебаниями.

На основе модели Дашевского проведен расчёт звукового поля у поверхности графена с учетом неоднородного температурного профиля внутри кристаллов графена. Проведена экспериментальная апробация модифицированной модели Дашевского. Модель показала хорошее согласование с экспериментальными значениями генерируемого звукового давления

В рамках настоящей работы были изготовлены термоакустические преобразователи, обеспечивающие звуковую интенсивность в 65 дБ. По результатам сравнения с аналогичными устройствами, представленными в научной литературе установлено, что характеристики термофонов, полученных в рамках настоящей работы, находятся на мировом уровне.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Dmitry Vladimirovich Smovzh, Ilya Alexeevich Kostogrud, Evgeny Victorovich Boyko, Pavel Evgenyevich Matochkin and Andrey Alexandrovich Pilnik, “Joule heater based on single-layer graphene” // *Nanotechnology*. – 2020. – Т. 31. – №. 33. – С. 335704.
2. E. V. Boyko, I. A. Kostogrud, I. A. Bezrukov, A. S. Krivenko, and D. V. Smovzh, “The influence of the crystallographic orientation of the copper catalytic substrate crystallites on the mechanical transfer of graphene” // *Material Research Express*. – 2019. – Т. 6. – №. 12. – С. 125628.
3. E. V. Boyko, I. A. Kostogrud, A. A. Pilnik, and D. V. Smovzh, “Thermoacoustics and Temperature Distribution on the Surface of a Polymer-Graphene Composite” // *International Journal of Thermophysics*. – 2022. – Т. 43. – №. 2. – С. 1–10.

4. Д.В. Смовж, И.А. Костогруд, Е.В. Бойко, П.Е. Маточкин, И.А. Безруков, А.С. Кривенко. «Синтез графена методом химического осаждения из газовой фазы и его перенос на полимер» // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – №5
5. I. A. Kostogrud, E. V. Boyko, and D. V. Smovzh, “The main sources of graphene damage at transfer from copper to PET/EVA polymer” // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Т. 219. – С. 67–73.
6. I. A. Kostogrud, E. V. Boyko, and D. V. Smovzh, “CVD Graphene Transfer from Copper Substrate to Polymer” // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Т. 4. – №. 11. – С. 11476–11479.
7. D. V. Smovzh, E. V. Boyko, and I. A. Kostogrud, “Modification of crystal structure of copper surface during graphene synthesis” // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Т. 1128. – №. 1.
8. E. V. Boyko, I. A. Kostogrud, D. V. Smovzh, and P. E. Matochkin, “Method for determining the adhesion force between graphene and copper” // EPJ Web of Conferences. – 2019. – Т. 196. – С. 00057.
9. I. A. Kostogrud and E. V. Boyko, “The effect of grains crystallographic orientations of copper substrate on graphene growth” // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Т. 1359. – №. 1. – С. 012102.
10. E. V. Boyko and I. A. Kostogrud, “Plasmon resonance in CVD graphene-silver nanoparticle composites” // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Т. 1382. – №. 1. – С. 012150.
11. E. V. Boyko and D. V. Smovzh, “Morphology and optical properties of films based on CVD graphene and nanostructured gold” // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Т. 1359. – С. 12100.
12. E. V. Boyko, I. A. Kostogrud, and D. V. Smovzh, “Optical properties of polymer-graphene composites coated with gold and silver alloy nanoparticles” // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Т. 1675. – №. 1. – С. 012089.

13. I. A. Kostogrud, E. V. Boyko, and D. V. Smovzh, “Formation of graphene on the surface of copper under the conditions of chemical deposition from the gas phase” // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – T. 1105. – №. 1. – C. 12139.
14. D. V. Smovzh, E. V. Boyko, and I. A. Kostogrud, “Modification of crystal structure of copper surface during graphene synthesis,” in Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – T. 1128. – №. 1. – C. 012109.
15. E. V Boyko and I. A. Kostogrud, “Plasmon resonance in CVD graphene-silver nanoparticle composites” // XXXV Sib. Thermophys. Semin. Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – T. 1382. – C. 12150.
16. I. A. Kostogrud, E. V. Boyko, and D. V. Smovzh, “Effect of hydrogen concentration on CVD synthesis of graphene” // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – T. 1382. – №. 1. – C. 012157.