

ЛАБОРАТОРНАЯ
ТЕХНИКА

УДК 53.083

ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОРТОТРОПИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК
ОКСИДА ГРАФЕНА

©2025 г. Д. А. Прохоров^{a, b, *}, С. М. Зуев^{a, b, **}

^aМИРЭА – Российский технологический университет

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78

^bГосударственный научный центр РФ

Научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт “НАМИ”

Россия, 125438, Москва, ул. Автомоторная, 2

*e-mail: prohorovdmirii97@yandex.ru

** e-mail: sergei_zuev@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2025 г.

После доработки 15.04.2025 г.

Принята к публикации 28.04.2025 г.

Представлены измерения коэффициентов тепло- и температуропроводности тонких пленок оксида графена (GO) в трех взаимно перпендикулярных направлениях в диапазонах температур от 203 до 373 К. Подробно описаны процесс и особенности измерения тонких пленок GO при температурах вблизи температур восстановления GO (около 393 К). При применении метода вспышки (LFA), метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и гидростатического взвешивания были получены экспериментальные зависимости удельной теплоемкости, плотности, коэффициентов тепло- и температуропроводности от температуры тонких пленок GO. В результате работы были измерены удельная теплоемкость, а также тепло- и температуропроводность тонких пленок GO в зависимости от температуры, кроме того, было установлено, что применение метода вспышки при измерении температуропроводности в диапазоне температур от 273 до 373 К позволяет рассматривать анизотропные материалы как ортотропные.

1. ВВЕДЕНИЕ

С момента первого теоретического обоснования и экспериментального доказательства проявления нового вида размерных эффектов – квантового размерного эффекта в тонких пленках Bi [1] – началась активная работа по исследованию физических свойств тонких пленок других материалов. Так, квантовый размерный эффект был обнаружен в тонких пленках Al [2], Ta [3], Mg [4] и PbSe [5]. В совокупности с появлением и последующими исследованиями графеновых материалов, таких, например, как тонкие пленки GO [6],

появилась необходимость в теплофизических измерениях их анизотропных свойств. Для определения коэффициента теплопроводности расчетным методом необходимо провести как минимум измерение коэффициента температуропроводности, удельной теплоемкости и плотности [7]. Анализатор температуропроводности LFA 427, созданный в 2003 г., не позволял проводить измерения тонких пленок, имеющих толщину менее 100 мкм [8]. Рассмотрим, с чем это связано, более подробно. В методе вспышки, который был взят за основу в LFA 427, импульс лучистой энергии обеспечивает нагрев одной стороны плоскопараллельного исследуемого образца. В качестве источника импульсов применяется ксеноновая лампа или твердотельный лазер $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с тепловой накачкой, легированный ионами неодима, а в качестве детектора, реагирующего на ИК-излучение, – детектор с большим спектральным диапазоном на основе InSb или $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Этот нагрев сопровождается повышением температуры за время t на противоположной стороне образца, которая измеряется термопарой. Чем выше измеряемая температуропроводность, т.е. скорость выравнивания температуры образца, тем быстрее энергия достигает его противоположной стороны. Формула (1) была впервые выведена Паркером и соавторами [9] для температуры поверхности образца, обращенной к ИК-детектору, располагающемуся на противоположной стороне образца:

$$T(t) = \frac{Q}{\rho C_p l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{l^2}\right) \right], \quad (1)$$

где Q – поглощенная энергия на единицу площади образца, α – коэффициент температуропроводности образца, l – толщина образца, t – время нагрева, C_p – удельная теплоемкость образца при постоянном давлении, ρ – плотность образца, $T(t)$ – изменение температуры поверхности образца, обращенной к ИК-детектору.

В свою очередь, α определяется по зависимости температуры образца от времени, необходимого для достижения $\Delta T_{\max}/2$, по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{1.388 l^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (2)$$

где $t_{1/2}$ – время повышения температуры до $\Delta T_{\max}/2$.

Таким образом, результатом измерения образца являются зависимости $T(t)$ в целом и точка $t_{1/2}$ в частности. Для вывода формулы (2) принимаются следующие допущения:

1) термодинамический процесс – адиабатный, исследуемый образец является однородным, его химический состав и физические свойства во всех частях и направлениях одинаковы или меняются непрерывно (между слоями нет поверхностей раздела);

- 2) импульсный нагрев образца однороден;
- 3) импульс лучистой энергии описывается дельта-функцией.

Первое допущение ограничивает исследование анизотропных свойств образцов, а третье связано с тем, что для учета зависимости длительности импульса лучистой энергии от α требуется применение отдельных математических моделей [7]. Для тонких пленок более существенно влияние конечности импульса, чем толщина графитового слоя (применяемого в качестве внутреннего эталона), так как время измерения $t_{1/2}$ на обратной стороне образца становится соизмеримым с длительностью импульса. Из-за быстрого нагрева тонких пленок не представлялось возможным измерить полупериод порядка 100 мс. Стоит отметить, что тепловое излучение нагретого многослойного образца в действительности исходит только от поверхности обращенного к детектору слоя (для измерения в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, – α_{zz}). В результате необходимости изготовления источника импульсов высокой энергии с их минимальной длительностью – порядка десятых долей мс – были усовершенствованы конструкции источника импульсов и детектора. Использование коррекции конечного импульса, двумерной расчетной модели Кейпа–Лехмана для учета тепловой диффузии и нелинейной регрессии для подгонки по методу Ковэна позволило снизить длительность импульсов и увеличить диапазон температур эксперимента. Модернизация анализатора температуропроводности LFA 427 была произведена в 2014 г. при создании модели LFA 467. Снижение длительности импульса ниже 1 мс позволило расширить применение метода вспышки для широкого спектра синтетических или полусинтетических материалов, которые используют полимеры в качестве основного ингредиента [10]. Следовательно, необходимость создания источника импульсов высокой энергии при их минимальной длительности и улучшение оптических свойств ИК-детектора являются главными задачами в совершенствовании средств измерения коэффициента температуропроводности методом вспышки.

2. МЕТОДЫ

В качестве исходных тонких пленок для возможности исследования анизотропии физических свойств методом вспышки, ДСК и гидростатического взвешивания был выбран материал с гексагональной кристаллической решеткой, а следовательно, имеющий ярко выраженную анизотропию, – GO, изготовленный методом химического окисления графита с применением химических поверхностно-активных веществ при расслоении α -графита (Тайгинское месторождение кристаллического (чешуйчатого) графита). В ходе работы авторы предварительно получили дифрактограмму исследуемых тонких пленок GO рентгенодифрактометрическим методом с помощью рентгеновского дифрактометра

ДРОН-8. В результате анализа дифрактограммы тонких пленок GO и ее сравнения с аналогичными карточками из картотек или литературными данными [11] было выявлено их полное соответствие, а также оценен размер кристаллитов по формуле Шеррера – 6.6 нм. Морфология поверхности GO, изображенная на рис. 1, полученная методом СЭМ с помощью сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam, позволила не только подтвердить слоистую структуру, но и оценить толщину одного слоя (порядка десятков нм). Суммарная толщина тонких пленок GO составила 16 мкм.

Рис. 1. Морфология поверхности тонких пленок GO.

Условия получения изображений на рис. 1 следующие: рабочее расстояние составило 7.0 мм, ускоряющее напряжение 10 кВ, сигнал от вторичных электронов, размер используемой апертуры 30 мкм. При взаимодействии пучка электронов с веществом в сканирующем электронном микроскопе существуют различные типы генерирующих сигналов: вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодолюминесценция) и т.д. В данной статье использован первый тип (т.к. именно он позволяет получить максимальное разрешение в СЭМ микроскопе).

Измерение шероховатости поверхности тонких пленок GO, изображенных при различных увеличениях на рис. 2, осуществлялось методом оптической профилометрии с помощью оптического профилометра WYKO NT 1100.

Рис. 2. Двумерные изображения рельефа фронтальной поверхности тонких пленок GO.

Условия получения изображения на рис. 2а следующие: среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений поверхности от базовой плоскости 310.68 нм, среднеквадратичное значение высот поверхности (RMS) 406.56 нм, средняя максимальная высота профиля 3.52 мкм, максимальная высота поверхности 3.94 мкм, выборка 1.66 мкм. Условия получения изображения на рис. 2б следующие: среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений поверхности от базовой плоскости 220.69 нм, среднеквадратичное значение высот поверхности (RMS) 289.01 нм, средняя максимальная высота профиля 3.15 мкм, максимальная высота поверхности 5.72 мкм, выборка 409.76 нм. Условия получения изображения на рис. 2в следующие: среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений поверхности от базовой плоскости 115.19 нм, среднеквадратичное значение высот поверхности (RMS) 153.23 нм, средняя максимальная высота профиля 1.29 мкм, максимальная высота поверхности 1.42 мкм, выборка 164.38 нм.

После определения шероховатости и морфологии поверхности тонких пленок GO были выбраны характерные температуры для измерения теплофизических свойств. Исходя из того, что квантовый размерный эффект зависит от температуры, в качестве нижней границы

температурного диапазона измерений была выбрана температура 203 К, а в качестве высшей она составляет 373 К. При температуре выше 343 К начинается химическая реакция восстановления GO, кислородосодержащие группы отрываются от поверхности и в виде угарного и углекислого газов покидают поверхность. При проведении экспериментов было выявлено, что при резком увеличении температуры до 393 К упомянутая выше химическая реакция является экзотермической. Выделение тепла происходит скачкообразно, и в результате тонкие пленки GO отделяются друг от друга, как показано на рис. 3.

Рис. 3. Результат отделения тонких пленок GO при экзотермической реакции.

Соответственно при ступенчатом нагреве GO, имеющем низкую тепловую скорость, и дополнительном обжиге тонких пленок GO между пластин-держателей (керамических или металлических) получаются более гладкие тонкие пленки восстановленного GO, так как в этом случае угарный и углекислый газы диффундируют через слоистую структуру постепенно.

Метод вспышки был воспроизведен и продемонстрирован в эксперименте по измерению коэффициента температуропроводности тонких пленок в направлении главных осей с помощью анализатора температуропроводности LFA 467, показавшего преимущества по сравнению с LFA 427 в части длительности воспроизводимых импульсов лучистой энергии (до десятых долей мс).

3. ИССЛЕДОВАНИЕ

На рис. 4 представлены зависимости коэффициентов тепло- и температуропроводности тонких пленок GO от температуры.

Рис. 4. Зависимости коэффициентов тепло- и температуропроводности от температуры тонких пленок GO.

Условия измерений на рис. 4а, б следующие: длительность импульсов 0.6 мс, энергия импульсов 10 Дж, интервал между импульсами 7 минут, количество импульсов 15, источник импульсов – ксеноновая лампа, напряжение источника импульсов 250 В. Относительная погрешность измерения коэффициента теплопроводности 4.2% [12–14], рассчитанная по формуле (3), исходя из суммарной погрешности. Относительная погрешность измерения температуропроводности 3% [13].

Коэффициент теплопроводности, представленный на рис. 4б, определялся по формуле (3) с учетом измеренных значений удельной теплоемкости и плотности методами ДСК и гидростатического взвешивания соответственно (табл. 1) [15]:

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Таблица 1. Результаты измерения удельной теплоемкости и плотности тонких пленок GO

ρ , кг/м ³	C_p , Дж/кг·К	T , К
$1\,640.0 \pm \delta_\rho^{(1)}$	$840 \pm \delta_c^{(2)}$	203
	$903 \pm \delta_c$	223
	$965 \pm \delta_c$	248
	$1077 \pm \delta_c$	273
	$1169 \pm \delta_c$	298
	$1267 \pm \delta_c$	323
	$1370 \pm \delta_c$	343
	$1519 \pm \delta_c$	373

Примечание: $\delta_\rho^{(1)}$ – относительная погрешность измерения плотности 0.2 % [12],

$\delta_c^{(2)}$ – относительная погрешность измерения теплоемкости 1 % [14].

С учетом инструментальной погрешности применяемого средства измерения температуропроводности можно сделать вывод о том, что в тонких пленках, имеющих структуру, аналогичную изображенной на рис. 1а, можно принять $\alpha_{xx} \approx \alpha_{yy}$, а исходя из рис. 1а, и $\lambda_{xx} = \lambda_{yy}$. Следовательно, в диапазоне температур от 273 до 373 К применение метода вспышки позволяет рассматривать анизотропные материалы как ортотропные. Анизотропия проявляется в виде различных значений тензора тепло- и температуропроводности, которые приводят к изменению направлений основных тепловых потоков и их ориентации в сторону более холодной области тонких пленок.

Анизотропия тепло- и температуропроводности неоднородного вещества учитывается с помощью симметричного тензора. Физически каждая из величин тензора означает тепло- и температуропроводность тонкой пленки в определенном направлении. Относительно небольшие значения коэффициентов тепло- и температуропроводности тонких пленок GO по сравнению с графитом объясняются высоким содержанием кислорода в межслоевом пространстве. В исследуемом диапазоне температур содержание кислорода между слоями составляло от 10% после восстановления тонких пленок GO и до 47 % перед восстановлением тонких пленок GO. Полученные в ходе анализа результаты подтверждают ортотропию коэффициентов тепло- и температуропроводности тонких пленок GO, а значит, метод вспышки при использовании анализатора температуропроводности LFA 467 можно применять в дальнейшем и при физических измерениях прочих тонких пленок, по крайней мере, толщиной до 16 мкм.

3. ВЫВОДЫ

Продemonстрированный в ходе работы способ измерения тонких пленок позволяет проводить аналогичные измерения теплофизических свойств других ортотропных материалов [16, 17]. Использование результатов данной работы позволит сэкономить время на поиск и

выявление допустимой толщины тонких пленок для измерения температуропроводности методом вспышки, а также применять полученные значения физических свойств тонких пленок ГО при заданных условиях.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкий В.Н., Сандомирский В.Б., Огрин Ю.Ф., Лифшиц И.М., Косевич А.М. Явление осцилляций термодинамических и кинетических свойств пленок твердых тел. Государственный реестр открытий СССР. №182. Приоритет от 21 мая 1953 г. (теоретическое обоснование) и 10 декабря 1965 г. (экспериментальное доказательство).
2. Доброхотов Э.В. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 3. С. 61.
3. Новодворский О.А., Храмова О.Д., Венцель К., Барта Й.В. Размерные эффекты статической проводимости в тонких пленках тантала. // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 6. С. 42.
4. Виноградов Н.А., Марченко Д.Е., Шикин А.М., Адамчук В.К., Радер О. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 1. С. 168.
5. Рогачева Е.И., Нащекина О.Н., Ольховская С.И., Дресселхаус М.С. // Термоэлектричество. № 4. 2012. С. 27.
6. Горбачев И.А., Колесов В.В. // РЭНСИТ. 2024. Т. 16. № 1. С. 121.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Москва: Наука. 1986.
8. Light Flash Apparatur LFA 427. Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity between -120°C and 2800°C . Method, Techniques and Applications. Netzsch. 1224. P. 23.
9. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 9. P. 1679. <https://doi.org/10.1063/1.1728417>
10. Ницев К.Н., Новопольцев М.И., Беглов В.И., Окин М.А., Лютова Е.Н. // Изв. ВУЗов. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2015. № 4. С. 101.
11. ГОСТ Р 57943-2017 (ИСО 22007-2008). Пластмассы. Определение теплопроводности и температуропроводности. Часть 4. Метод лазерной вспышки, 2017.
12. Siburian R., Sihotang H., Lumban S.R., Supeno M., Simanjuntak C. // Orient. J. Chem. V. 34. № 1. 2018. P. 182. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340120>
13. Härteprüfung an Gummi und Kunststoffen, Hildebrand. Ed. 7 Cat. № 2015001. P. 1.
14. Light-Flash-Apparatur LFA 467 HyperFlash-Serie Methode, Technik, Applikationen zu Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit. Netzsch. 0823.
15. Technical Specifications DSC 204 F1 Phoenix. Netzsch. 0222.

16. *Прохоров Д.А., Зуев С.М. // Письма в ЖТФ. 2024. № 42. С. 43.*
17. *Марков А.В., Зверев А.Е., Марков В.А. // Тонкие химические технологии. 2024. Т. 19. № 5. С. 429.*

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Морфология поверхности тонких пленок GO: **а** – боковая поверхность тонких пленок при увеличении в 10000 раз, **б** – фронтальная поверхность тонких пленок при увеличении в 2500 раз.

Рис. 2. Двумерные изображения рельефа фронтальной поверхности тонких пленок GO: **а** – при увеличении в 5.1 раза, **б** – при увеличении в 20.5 раз, **в** – при увеличении в 51.1 раза.

Рис. 3. Результат отделения тонких пленок GO при экзотермической реакции.

Рис. 4. Зависимости коэффициентов тепло- и температуропроводности от температуры тонких пленок GO: **а** – температуропроводность, **б** – теплопроводность.

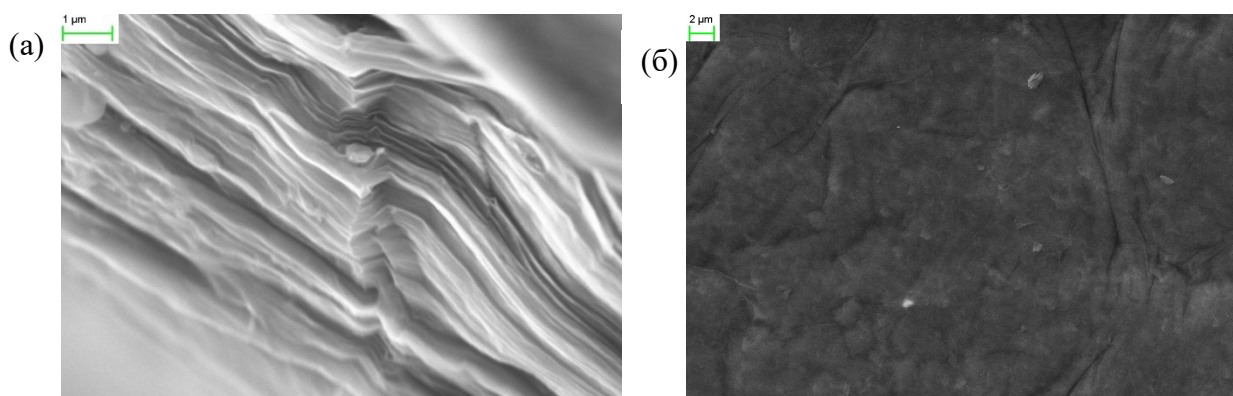


Рис. 1.

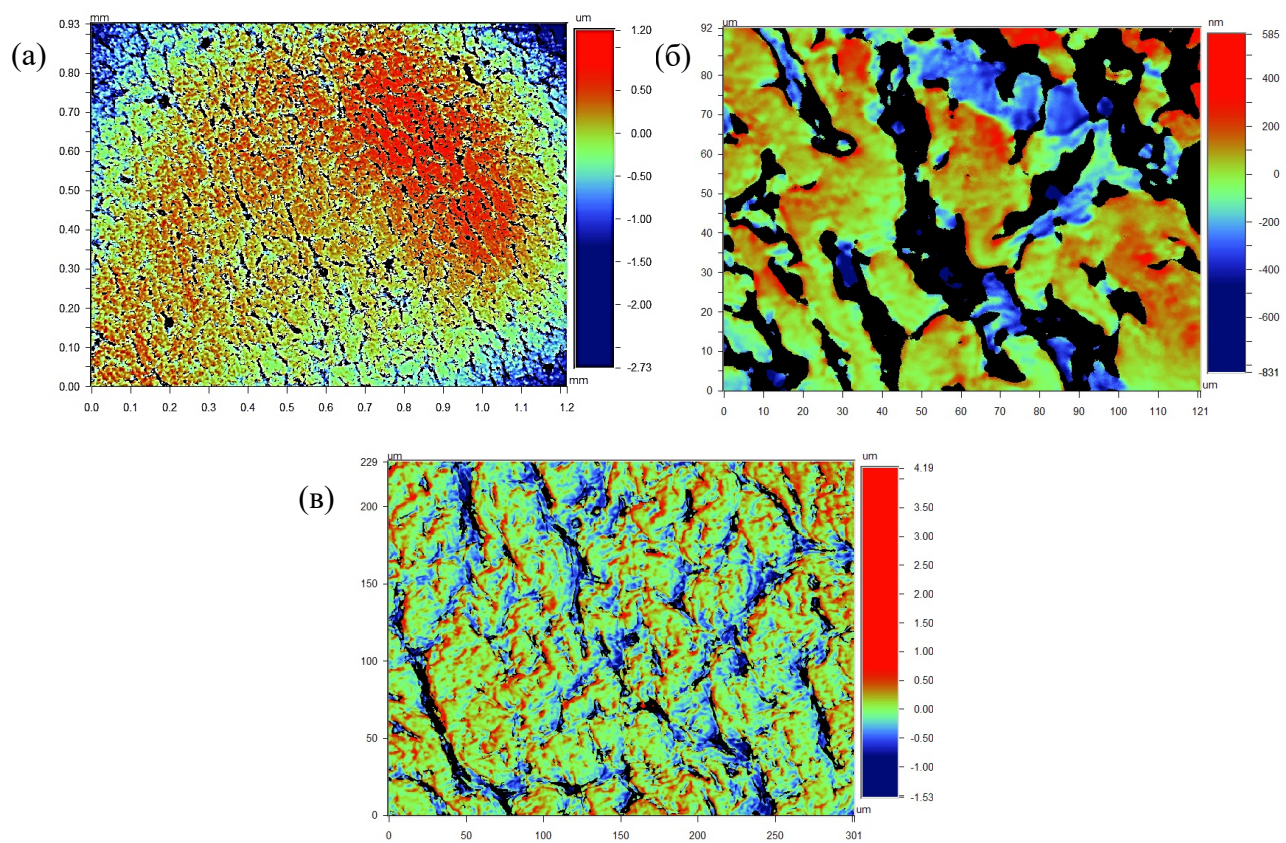


Рис. 2.

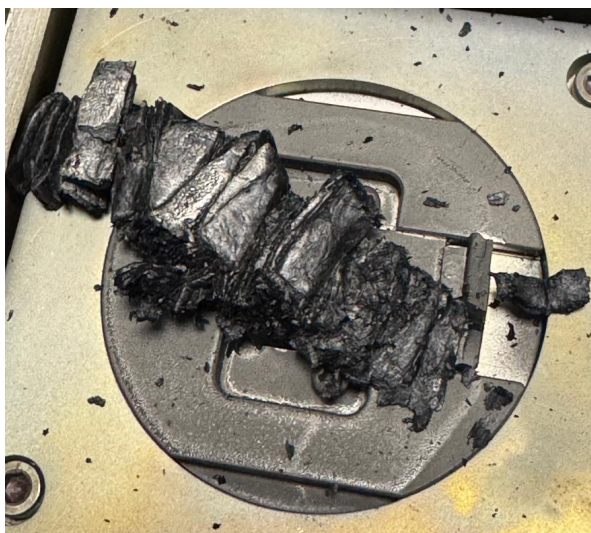


Рис. 3.

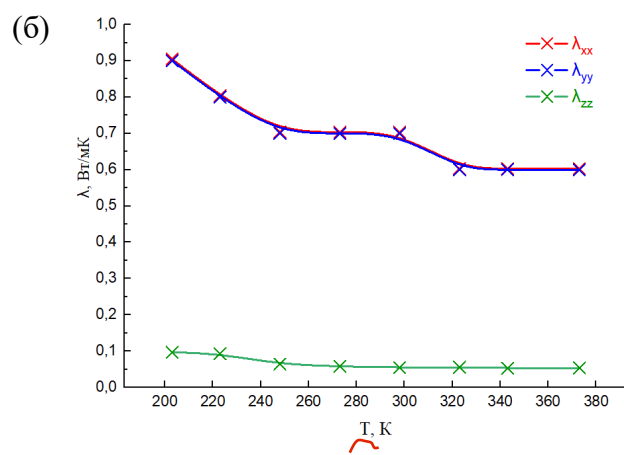
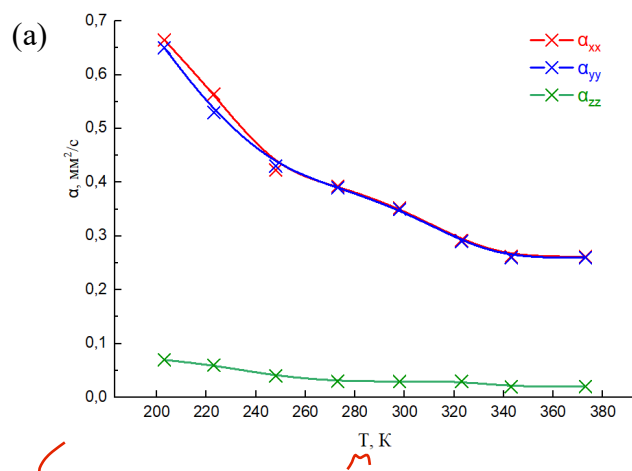


Рис. 4.