

06.4;08.3;13.1

## Проявление квантового размерного эффекта в поликристаллическом графене при сверхвысоких давлениях

© Д.А. Прохоров<sup>1,2</sup>, С.М. Зуев<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Государственный научный центр РФ Центральный научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт, Москва, Россия<sup>2</sup> МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия  
E-mail: prohorovdmirii97@yandex.ru, sergei\_zuev@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 мая 2024 г.

В окончательной редакции 17 июля 2024 г.

Принято к публикации 29 июля 2024 г.

Исследовано проявление квантового размерного эффекта в поликристаллическом порошкообразном графене (Gf), изготовленном методом механического расслоения графита в воде с дальнейшим высушиванием, при различных давлениях прессования (вплоть до 0.4 GPa). Проявление квантового размерного эффекта заключалось в скачкообразном увеличении тепло- и температуропроводности, измеренных методом вспышки и методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Бесконтактное измерение рельефа поверхности Gf осуществлялось методом оптической профилометрии.

**Ключевые слова:** квантовый размерный эффект, двумерная аллотропная модификация углерода, поликристаллический графен, сверхвысокие давления.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.22.59135.20003

В процессе исследования проявления квантового размерного эффекта (КРЭ) в графене в качестве исходного материала использовался поликристаллический графен в форме порошка (Gf), изготовленный методом механического расслоения графита в воде с дальнейшим высушиванием. Первое в мире экспериментальное проявление КРЭ было продемонстрировано Луцким с соавторами в 1965 г. в тонких пленках висмута [1].

В настоящей работе исследована зависимость теплофизических свойств (коэффициента тепло- и температуропроводности) образцов Gf от давления прессования, а также проведено сравнение полученных после их прессования поверхностей (в отличие от оригинальной работы Xiong с соавторами [2], в которой исследовался термоинтерфейс на основе листов углеродного нановолокна с поливиниловым спиртом C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). Также были проведены измерения, позволившие установить взаимосвязь давления прессования Gf с шероховатостью поверхности.

Сжатие образцов Gf до толщины  $h$  производилось при сверхвысоких давлениях (до 0.4 GPa) холодным сухим прессованием на вулканизационном прессе с гидравлическим приводом ИП-1000. Превращение графита в алмаз осуществляется статическими и динамическими методами [3]. Статический синтез проводят в области фазовой диаграммы углерода, где алмаз термодинамически более устойчив, чем графит (используется каталитический метод при давлении от 4 до 10 GPa и температурах от 1000 до 2500 К). В качестве динамического метода используется ударно-волновое сжатие, создаваемое взрывчатыми веществами при давлении 30 GPa и температурах от 1000 до 3000 К. В исследуемом

диапазоне давлений прессования и температур (вплоть до +150°C) превращения в алмаз не происходит.

Измерение шероховатости и рельефа поверхности образцов Gf проводилось двумя бесконтактными методами: методом оптической профилометрии и методом фазосдвигающей интерферометрии (PSI). Определение коэффициента температуропроводности выполнялось методом вспышки (LFA), в котором возрастание температуры образца (вплоть до +150°C) измеряется в зависимости от времени с помощью инфракрасного детектора Cd–Hg–Te. Для получения дифрактограмм применялся рентгенодифрактометрический метод.

Известно, что сверхвысокие давления воздействуют на межатомные расстояния в кристаллической решетке. Взаимосвязь параметра Грюнайзена  $\gamma$  с коэффициентом теплопроводности  $\chi$  описывается формулой Лейбфрида–Шлемана [4]:

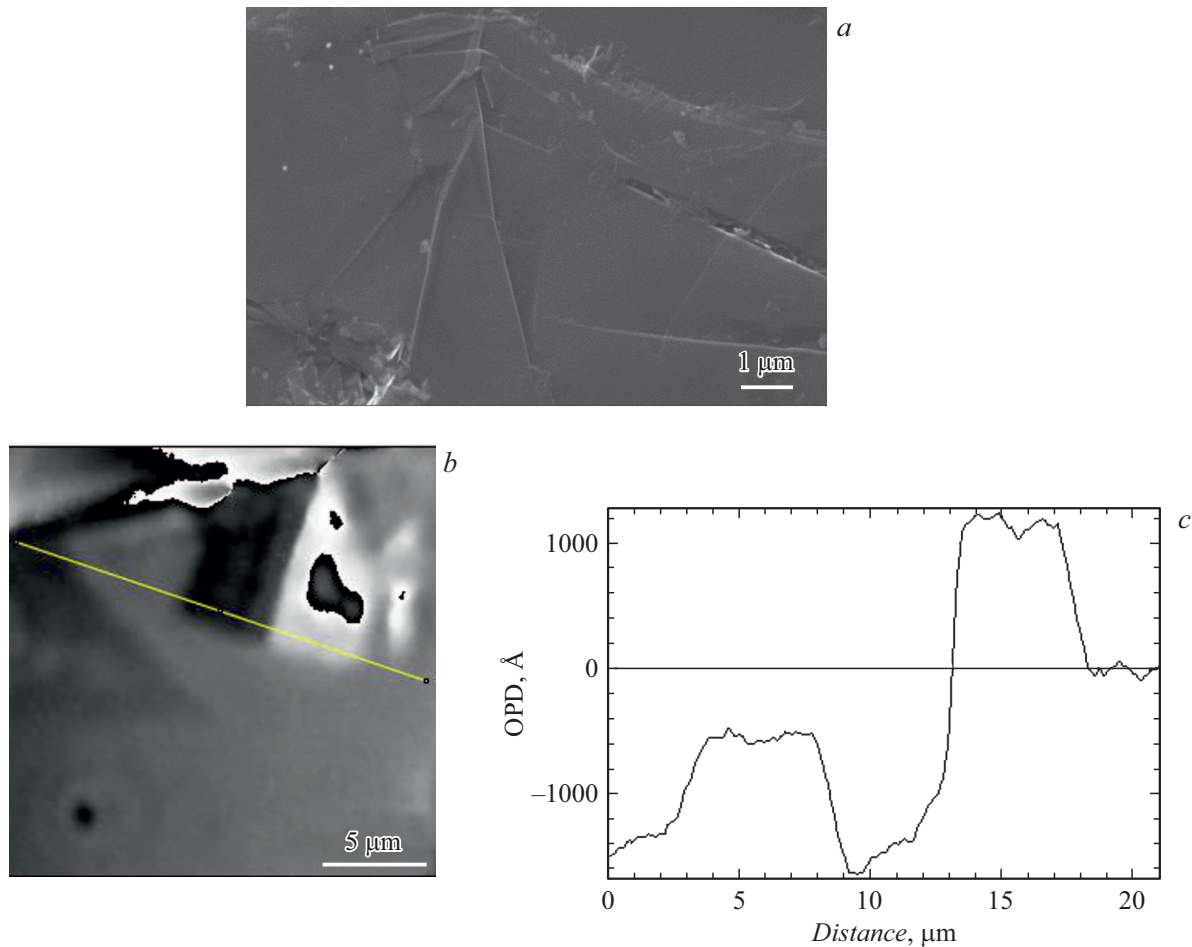
$$\chi = \frac{3}{10\pi^3} \frac{k_B^3 M a \Theta_D^3}{\hbar^3 \gamma^2 T}, \quad (1)$$

где  $\chi$  — коэффициент теплопроводности [W/(m·K)],  $\Theta_D$  — температура Дебая [K],  $k_B$  — постоянная Больцмана ( $1.381 \cdot 10^{-23}$  J/K),  $M$  — молекулярный вес [kg],  $\hbar$  — постоянная Планка ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $a$  — параметр кристаллической решетки [m],  $T$  — температура [K].

Величину  $\chi$  в случае гомогенных систем также можно вычислить по следующей формуле:

$$\chi(T) = \alpha(T)\rho(T)C_p(T). \quad (2)$$

Здесь  $\rho$  — плотность образца [kg/m<sup>3</sup>],  $\alpha$  — коэффициент температуропроводности [m<sup>2</sup>/s],  $C_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении [J/(kg·K)].



**Рис. 1.** Изображения поверхности спрессованного при давлении 20.0 МПа образца Gf. *a* — морфология поверхности; *b* — фазовое изображение с выделенным участком отслоения в неразвернутом виде; *c* — профиль поверхности вдоль линии, изображенной на части *b*.

Исходя из дифрактограмм можно приближенно оценить размеры кристаллитов образцов Gf по формуле Шеррера [3]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где  $d$  — средний размер областей когерентного рассеяния кристаллитов [nm],  $K$  — коэффициент формы частицы образца,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения [nm],  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте [deg],  $\theta$  — угол дифракции [deg].

Первоначально исходя из полученных методом сканирующей электронной микроскопии изображений поверхности исследуемых спрессованных образцов (рис. 1, *a*) выявлялись слоистые участки (рис. 1, *b*), на которых оценивалась толщина многослойного графена методом PSI при исследовании фазовых изображений (рис. 1, *c*). Высота отслоившегося участка составила около 90 nm, причем аналогичная высота была определена и на других участках образца. При получении дифрактограмм исследуемых образцов со стороны рентгеновской трубки устанавливались щель Соллера и экваториальная щель

0.5 mm, а со стороны детектора — щель Соллера, экваториальная щель 0.05 mm и никелевый  $\beta$ -фильтр.

Измерение коэффициента температуропроводности  $\alpha$  образцов проводилось методом LFA при различных температурах. Фактор анизотропии физических свойств не рассматривался по причине хаотичного расположения исходных частиц и трудности их последующей ориентации при прессовании. В отличие от методов горячей охранной зоны, греющих плит или термостимулированного тока метод LFA позволяет проводить измерения температуропроводности образца в области наибольших значений (до 1000 mm<sup>2</sup>/s) [5]. Удельная теплоемкость  $C_p$  определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Шероховатость поверхности исследуемых образцов определялась такими параметрами, как среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений поверхности от базовой плоскости ( $R_a$ ), среднее квадратичное значение высот поверхности ( $R_q$ ), средняя максимальная высота профиля (среднее значение из десяти максимумов и десяти минимумов поверхности) ( $R_z$ ) и максимальная высота поверхности (расстояние между мак-

симумом и минимумом поверхности) ( $R_t$ ). Плотность образцов  $\rho$  находилась после предварительного термостатирования при необходимой температуре в вакууме путем прямых измерений геометрических размеров и массы. Прессование образцов Gf производилось путем однократного воздействия, что неизбежно приводило к уплотнению слоев, изменениям размеров кристаллитов и параметра Грюнайзена  $\gamma$ , а следовательно, и к изменению  $\chi$  (см. (1)). Измерения  $\alpha$  проводились после термостатирования образцов в течение 60 min при постоянной температуре +25, +100 и +150°C. Коэффициент теплопроводности  $\chi$  был получен расчетным методом по формуле (2).

Методом PSI можно не только оценить количество слоев Gf, как было показано на рис. 1, но и подтвердить его поликристаллическую структуру. Также в ходе экспериментов было определено, что образцы прозрачны в ближней ИК-области, что указывает на высокий показатель теплопроводности данного материала. В табл. 1 приведены результаты расчетов по дифрактограммам образцов Gf. Для образцов наблюдаются пики вблизи 26.55 и 54.69°, отвечающие фазам графита с ориентациями (002) [7] и (004). Пики в областях от 23 до 25° и от 42 до 45° могут соответствовать как фазе графита,

так и фазе графена. Исходя из более ранних исследований дифрактограмм графена [8–10] можно сделать вывод, что дифрактограмма образцов Gf соответствует дифрактограмме графита, но нельзя с уверенностью говорить об отсутствии в нем графена. На стадии приложения давления  $p$  происходит укладка частиц, нарастание их контактов друг с другом, удаление воздуха, интенсивное перемещение частиц в направлении приложения усилия (в меньшей степени в поперечном направлении). Поры заполняются, и частицы занимают устойчивое положение. В результате увеличения суммарной контактной поверхности частицы приобретают механическое сцепление. С дальнейшим увеличением  $p$  рост плотности происходит из-за упругой деформации частиц в области контактов. При прессовании в этот момент времени образец сохраняет исходный размер кристаллитов. При достижении  $p = 200$  МПа происходит хрупкое разрушение (пластическое течение материала): нагрузка превышает сопротивление кристаллитов сжатию, и они деформируются. В результате этого кристаллиты перераспределяются и, как видно из табл. 1, обладают большим размером (почти в 2 раза). Горячее прессование в еще большей степени способствует росту кристаллитов, а значит, и увеличению  $\chi$ . Полученные зависимости  $\chi$  и  $\alpha$  от давления прессования  $p$  несвойственны графиту. Осцилляции  $\chi$  и  $\alpha$ , пик которых приходится на  $p$  около 44 МПа, демонстрируют аналогию с осцилляциями других физических свойств в тонких пленках висмута (толщиной от 20 до 160 nm). Все измеренные теплофизические свойства образцов Gf представлены в табл. 2. Исходя из измерений при  $p = 400$  МПа, демонстрирующих увеличение  $\alpha$  и  $\chi$  при уменьшении температуры, можно предположить, что для Gf в области криогенных температур будет происходить аналогичный рост амплитуды физических свойств. Для спрессованных

**Таблица 1.** Результаты расчетов по дифрактограммам исследуемых образцов Gf

$p$ , МПа	$K$	$\lambda$ , nm	$2\theta$ , deg	$\beta$ , deg	$d$ , nm
0.1	0.94	1.5406	$26.43 \pm \Delta_\theta$	0.3014	28.27
200.0	0.94	1.5406	$26.54 \pm \Delta_\theta$	0.1574	54.16

Примечание.  $\Delta_\theta$  — абсолютная погрешность измерения угла дифракции (0.01%) [6].

**Таблица 2.** Результаты измерения физических свойств исследуемых образцов Gf

$p$ , МПа	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$\alpha$ , 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s	$\chi$ , W/(m·K)	$h$ , mm	$T$ , °C	$C_p$ , J/(kg·K)
0.1	475	$0.35 \pm \delta_\alpha$	$0.1 \pm \delta_\chi$	2.70	+100	$602 \pm \delta_C$
1.0	475	$0.34 \pm \delta_\alpha$	$0.1 \pm \delta_\chi$	3.11		$619 \pm \delta_C$
2.3	1590	$0.79 \pm \delta_\alpha$	$1.0 \pm \delta_\chi$	2.11		$796 \pm \delta_C$
20.0	2213	$7.38 \pm \delta_\alpha$	$16.3 \pm \delta_\chi$	1.11		$998 \pm \delta_C$
44.1	1690	$42.23 \pm \delta_\alpha$	$58.7 \pm \delta_\chi$	1.90		$823 \pm \delta_C$
	1851	$42.61 \pm \delta_\alpha$	$59.0 \pm \delta_\chi$	2.25		$748 \pm \delta_C$
200.0	1810	$6.27 \pm \delta_\alpha$	$10.3 \pm \delta_\chi$	1.79		$908 \pm \delta_C$
300.0	1729	$5.85 \pm \delta_\alpha$	$11.6 \pm \delta_\chi$	0.48	$1147 \pm \delta_C$	
400.0	2587	$4.34 \pm \delta_\alpha$	$14.0 \pm \delta_\chi$	0.26	+25	$1247 \pm \delta_C$
		$3.06 \pm \delta_\alpha$	$12.0 \pm \delta_\chi$		+100	$1516 \pm \delta_C$
		$2.47 \pm \delta_\alpha$	$10.5 \pm \delta_\chi$		+150	$1643 \pm \delta_C$

Примечание.  $\delta_\alpha$  — относительная погрешность измерения  $\alpha$  (3%) [11],  $\delta_C$  — относительная погрешность измерения  $C_p$  (1%) [12],  $\delta_\chi$  — относительная погрешность измерения  $\chi$  (4%) [11,12], рассчитанная исходя из суммарной погрешности по формуле (2) при пренебрежимо малой погрешности измерения  $\rho$ .

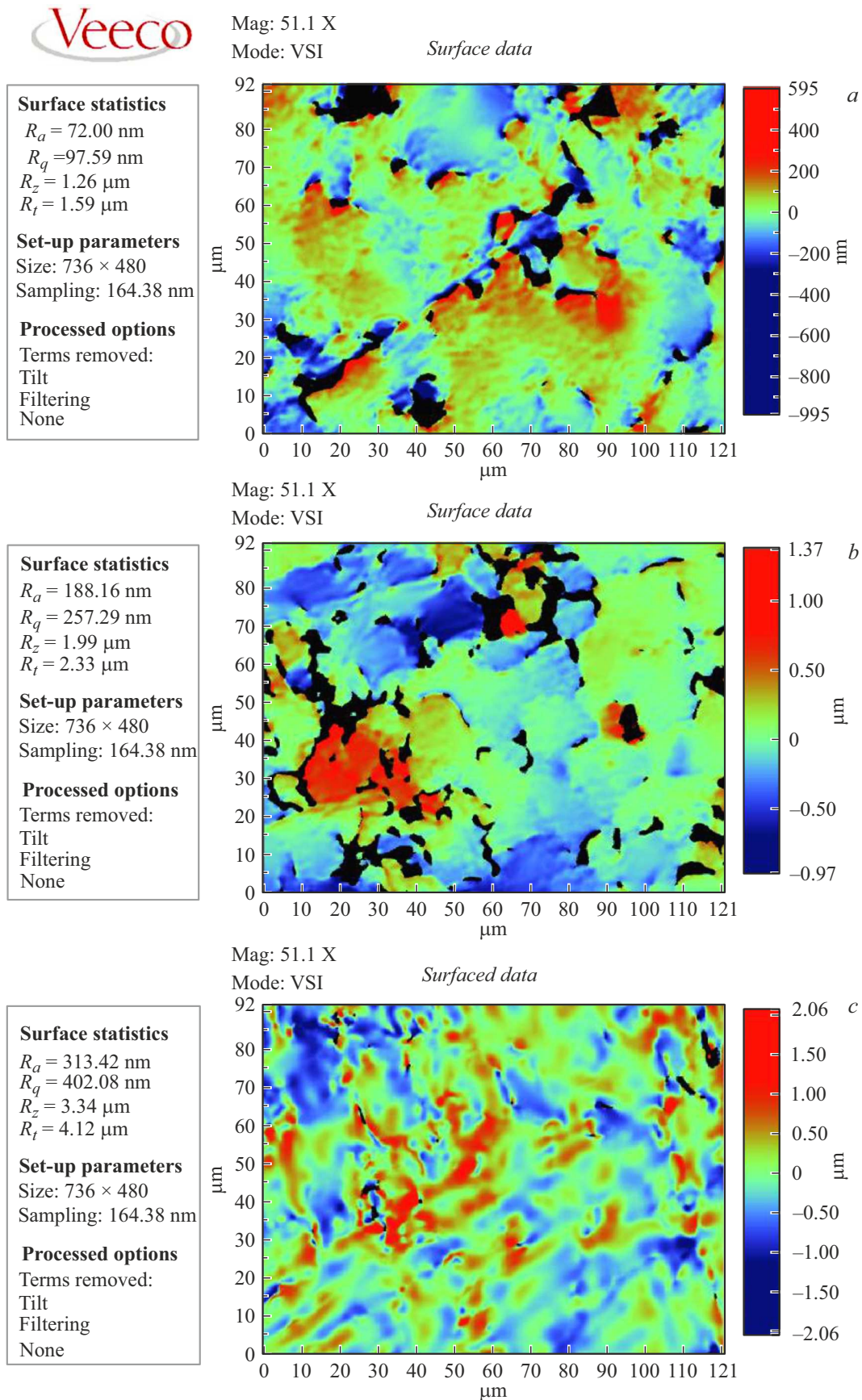


Рис. 2. Шероховатость поверхности образцов Gf, спрессованных при  $p = 20.0$  (a),  $44.1$  (b) и  $400.0$  МПа (c). Увеличение  $51.1\times$ .

образцов Gf, двумерные изображения рельефа которых представлены при различных давлениях прессования на рис. 2, обнаружено отсутствие зависимости шероховатости поверхности от давления прессования. Факторами, определяющими шероховатость поверхности образца в таком случае, являются исходный средний размер частиц порошка и шероховатость внутренней поверхности применяемой пресс-формы. Применение КРЭ в Gf позволяет на несколько порядков увеличивать тепло- и температуропроводность, что обуславливает целесообразность его использования в задачах охлаждения электронно-компонентной базы современных устройств. К факторам, ограничивающим применение Gf, относятся проблемы в изготовлении из него сложных по форме конструкций, требующих специальных пресс-форм, и то, что он является хорошим проводником электрического тока.

### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РГУ МИРЭА.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00079 (<https://rscf.ru/project/23-29-00079>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.Н. Луцкий, В.Б. Сандомирский, Ю.Ф. Огрин, И.М. Лифшиц, А.М. Косевич, *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] J. Xiong, S. Chen, Y. Choi, K. Matsugi, *Sci. Rep.*, **11**, 17183 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-96691-z
- [3] В.В. Прут, *Численный расчет перехода графита в алмаз в металлическом Z-пинче* (РНИЦ „Курчатовский институт“, М., 2007), с. 1.
- [4] Ш.М. Исмаилов, С.М. Оракова, З.А. Исаев, Х.Ш. Яхьяева, *ТВТ*, **59** (1), 51 (2021). DOI: 10.31857/S0040364421010051 [Sh.M. Ismailov, S.M. Orakova, Z.A. Isaev, Kh.Sh. Yakh'yaeva, *High Temp.*, **59** (1), 46 (2021). DOI: 10.1134/S0018151X21010053].
- [5] И.М. Абдулагатов, Б.А. Григорьев, З.З. Абдулагатова, С.Н. Каллаев, А.Г. Бакмаев, З.М. Омаров, *Вести газовой науки*, № 1 (46), 129 (2021).
- [6] *Дифрактометры: рентгеновские модели ДРОН-8Н и ДРОН-8Т*, свидетельство об утверждении типа средств измерений № 82575-21 (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2023).
- [7] J. Fayos, *J. Solid State Chem.*, **148** (2), 278 (1999). DOI: 10.1006/JSSC.1999.8448
- [8] R. Siburian, H. Sihotang, S. Lumban Raja, M. Supeno, C. Simanjuntak, *Orient. J. Chem.*, **34** (1), 182 (2018). DOI: 10.13005/ojc/340120
- [9] T.F. Emiru, D.W. Ayele, *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, **4** (1), 74 (2017). DOI: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002
- [10] A. Ahmad, S. Ullah, A. Khan, W. Ahmad, A.U. Khan, U.A. Khan, A.U. Rahman, Q. Yuan, *Appl. Nanosci.*, **10** (4), 1243 (2020). DOI: 10.1007/s13204-019-01204-0
- [11] *Light-Flash-Apparatur LFA 467 HyperFlash-Serie: Methode, Technik, Applikationen zu Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit, Netzsch, 0823*. [https://analyzing-testing.netzsch.com/\\_Resources/Persistent/6/f/4/1/6f41f20a04ff124384a8963ed7bf4184c25e1c40/LFA\\_467\\_HyperFlash\\_de\\_web.pdf](https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/6/f/4/1/6f41f20a04ff124384a8963ed7bf4184c25e1c40/LFA_467_HyperFlash_de_web.pdf)
- [12] *DSC 204 F1 Phoenix, Technical Specifications, Netzsch, 0222*. [https://analyzing-testing.netzsch.com/\\_Resources/Persistent/b/8/6/c/b86c2a6637064b1361d580c2bc05367072b194d6/Key\\_Technical\\_Data\\_en\\_DSC\\_204\\_F1\\_Phoenix.pdf](https://analyzing-testing.netzsch.com/_Resources/Persistent/b/8/6/c/b86c2a6637064b1361d580c2bc05367072b194d6/Key_Technical_Data_en_DSC_204_F1_Phoenix.pdf)