На правах рукописи

Бойко Евгений Викторович

ТЕРМОАКУСТИКА ГРАФЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ И ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ТЕПЛООТДАЧУ

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

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

Смовж Дмитрий Владимирович – руководитель: доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Хвесюк Владимир Иванович -

технических наук, профессор, Федеральное доктор государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Баумана (национальный Н.Э. исследовательский университет)», профессор кафедры «Теплофизика»

Пономарёв Александр Николаевич -

доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией молекулярного имиджинга и фотоакустики

Ведущая **организация**:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Объединённый институт высоких температур** Российской академии наук.

Защита состоится «04» июня 2025 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.129.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук: http://www.itp.nsc.ru/.

Отзыв на автореферат, заверенный печатью учреждения, просьба отправлять на имя учёного секретаря диссертационного совета по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 1 (e-mail: dissovet@itp.nsc.ru).

Автореферат разослан « » апреля 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета д.ф.-м.н., профессор РАН

Терехов Владимир Викторович

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 малоразмерные, порядка микрометра, нагревательные элементы с высокой скоростью нагрева и остывания. Помимо этого, графен является газонепроницаемым, а также обладает высокой устойчивостью к агрессивным средам. За счёт этого графен может использоваться как в качестве нагревателя устойчивого к различным атмосферам, так и 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 широком частотном диапазоне (от 1 Гц до 20 МГц). Наиболее подходящим материалом для термофонов 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. Показано¹, что при протекании электрического поликристаллическую плёнку графена возникает температурное распределение в пределах отдельно взятых кристаллов графена: периферия кристалла графена имеет более высокую температуру по сравнению с его центром; характерный масштаб составляет 200 мкм (средний размер кристалла графена в данной работе), при этом градиент температур составляет 0.19 К/мкм. Это, 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. Однако тепловыделения в кристаллических зернах графена происходит неравномерно и в литературе не рассматривается. 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 счёт 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: при малой величине степени черноты снижается радиационное излучение объекта (в ИК диапазоне длин волн от 1.5 до 5 мкм). Подобные свойства графенового покрытия открывают перспективы его использования в промышленности, где требуется возможность контроля излучательной способности тел. Следует отметить, что выдающиеся свойства графена не могут быть использованы в полной мере из-за наличия дефектов в самой структуре. Большинство приложений подразумевают использование поликристаллического графена в качестве

.

¹ Smovzh D.V., Kostogrud I.A., Boyko E.V., Matochkin P.E., Pilnik A.A. "Joule heater based on single-layer graphene" // Nanotechnology. − 2020. − V. 31. − №. 335704. − P. 1–8. DOI:10.1088/1361-6528/ab8ded

функционализирующего покрытия металлов и 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 конвективную и радиационную теплоотдачу в окружающую среду, а также исследовании формируемого звукового поля при термоакустическом эффекте в композитах на основе графена.

Целями настоящей работы являются:

- 1. Разработка технологии нанесения графенового покрытия на поверхности различных материалов и различной геометрии;
- 2. Исследование термоакустики графеновых композитов;
- 3. Исследование эффективности графенового покрытия в управлении теплоотдачей в окружающую среду в режимах радиационно-конвективного теплообмена.

Задачи диссертационной работы:

- 1. Разработать метод создания металлических, полимерных и стеклянных композитов на основе поликристаллической графеновой пленки, полученной методом химического осаждения из газовой фазы;
- 2. Исследовать влияние неравномерного нагрева поверхности поликристаллического графена на интенсивность создаваемого звука в условиях термоакустики;
- 3. Исследовать процессы лучисто-конвективной теплоотдачи в окружающую среду нагретых медных цилиндров с графеновым покрытием, включая определение степени черноты поверхности образцов.

Научная новизна

- 1. Развита и отработана методика синтеза графенового покрытия на металлических образцах и переноса на полимерные и стеклянные образцы;
- 2. Исследован термоакустический эффект в графен-полимерных и графен-стеклянных композитах. Впервые экспериментально изучен вклад механических колебаний поверхности композитов при генерации звука;
- 3. Впервые исследовано влияние неравномерного прогрева кристаллов графена на формирование звукового поля вблизи поверхности термоакустического преобразователя;
- 4. Исследованы защитные свойства графена для предотвращения окисления поверхности металла. Исследовано изменение степени черноты медно-графеновых композитов с ростом температуры. Проведено исследование влияние графенового покрытия на процессы лучистой и конвективной теплоотдачи от металлических цилиндров в окружающую газовую среду.

Теоретическая и практическая значимость

Графеновое покрытие, благодаря уникальному сочетанию физических свойств, таких как высокая теплопроводность, электрическая проводимость, устойчивость к агрессивным средам и газонепроницаемость, представляет собой перспективный материал для применения в различных областях науки и техники. Исследование, посвященное изучению его влияния на процессы теплоотдачи и термоакустические явления, имеет высокую теоретическую и практическую значимость.

Используя теоретическую модель и учитывая особенности поликристаллической структуры графенового покрытия, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), выполнена оценка влияния на акустическое поле, формируемое при термоакустическом эффекте, неравномерного тепловыделения в пределах отдельных кристаллитов графена. Таким образом, получены принципиально новые данные об акустическом эффекте при пропускании тока в графеновых композитах.

Впервые исследовано влияние графенового покрытия на степень черноты металлических поверхностей. Выполнен анализ неравномерного нагрева кристаллов графена и его влияния на теплофизические и акустические процессы. Получены новые данные о свойствах поликристаллических графеновых плёнок, позволяющие

разрабатывать методы управления теплофизическими и акустическими характеристиками таких материалов.

Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации технологии синтеза графеновых покрытий, что важно для создания функциональных композитов и устройств. Разработанная методика синтеза графеновых плёнок на массивных металлических образцах позволяет повысить качество покрытия и адаптировать его для применения в различных промышленных условиях. Изучение защитных свойств графена, препятствующего окислению поверхности металлов, открывает перспективы применения этого материала в условиях повышенной коррозионной активности, например, в энергетике, авиации и химической промышленности. Возможность сохранения малой величины степени черноты поверхности металлических объектов благодаря графеновым покрытиям позволяет снижать энергетические потери при лучистом теплообмене, что имеет значение при разработке энергоэффективных технологий. Результаты исследования термоакустического эффекта В графеновых композитах демонстрируют перспективность в создании термофонов и других акустических устройств с однородной амплитудно-частотной характеристикой. Благодаря отсутствию механически подвижных элементов такие устройства имеют потенциал для применения в компактных системах звукогенерации, медицинских устройствах и акустических сенсорах.

Таким образом, проведённое исследование углубляет понимание физических процессов в графеновых покрытиях и композитах, а также расширяет их прикладные возможности в теплофизических и акустических приложениях.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1. Результаты разработки метода создания металлических, полимерных и стеклянных композитов на основе поликристаллической графеновой пленки, полученной методом химического осаждения из газовой фазы;
- 2. Результаты исследований влияния неравномерного нагрева поверхности поликристаллического графена на интенсивность звука, формируемого в результате термоакустического эффекта;
- 3. Экспериментальные данные об амплитуде механических колебаний поверхности графенового композита при термоакустическом эффекте;
- 4. Результаты исследования влияния графенового покрытия на степень черноты медных образцов и на процессы лучисто-конвективной теплоотдачи медных образцов в окружающую среду.

Достоверность результатов обеспечивалась использованием современных методик измерений, анализом погрешностей измерений, воспроизводимостью полученных данных и их сравнением с опубликованными результатами других исследований.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в проектировании, изготовлении и запуске экспериментальных установок, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе данных, интерпретации полученных результатов, а также подготовке докладов для научных конференций и публикации статей в рецензируемых журналах. Результаты, представленные в диссертации и выносимые на защиту, были получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации представлены в виде докладов, сделанных лично автором диссертационной работы или в соавторстве с научным коллективом, на различных студенческих, всероссийских и международных конференциях: 58-я Международная научной студенческой конференции» (Новосибирск, Россия, 2020); 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 (Севастополь, 2021); Международная конференция гидродинамика», фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», (Москва, г. Троицк, 2021); Международная конференция Новые Углеродные Наноматериалы: Ультратонкие Алмазные Пленки, (Москва, 2021); Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, (Санкт-Петербург, 2021); Всероссийская конференция "ХL Сибирский теплофизический семинар" (Новосибирск, 2024); IX Всероссийская конференция «Теплофизика и Международная научно-техническая физическая гидродинамика» (Сочи, 2024); конференция «Перспективные материалы конструкционного молодежная функционального назначения» (Томск, 2024)

Публикации автора

По теме диссертации автором опубликовано 15 печатных работ, в том числе:

- 5 в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах (Прикладная механика и техническая физика, Nanotechnology, International Journal of Thermophysics, Materials Research Express, Materials Chemistry and Physics);
- 10 в материалах международных и российских конференций и семинаров (Journal of Physics: Conference Series, Materials Today: Proceedings, EPJ).

Структура и объём диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объём работы составляет 101 страницу печатного текста, включая 50 рисунков, 4 таблицы и библиографический список из 92 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во <u>введении</u> обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цели и задачи, выделена новизна, описана научная и практическая значимость полученных результатов, аргументирована их достоверность, сформулированы выносимые на защиту положения, тезисно изложены структура и объем диссертации, обозначен личный вклад автора, а также представлены публикации и доклады, содержащие результаты исследования.

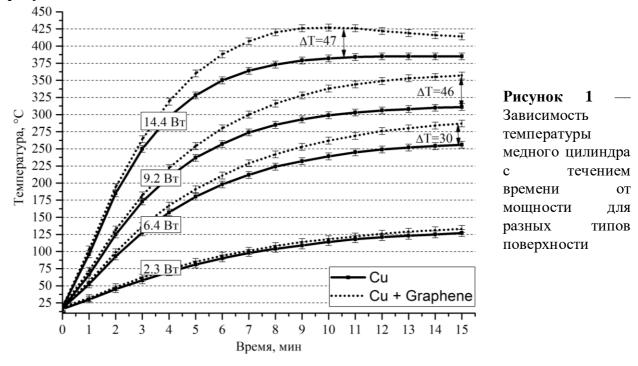
В первой главе проведён литературный обзор по научной теме. Описаны защитные свойства графена, использование его в качестве нагревательного элемента, а также описано развитие исследований в области термоакустики, основные экспериментальные достижения и ряд теоретических моделей, созданных для описания термоакустического эффекта.

Во второй главе описывается способ синтеза графенового покрытия, а также методы характеризации образцов. Для синтеза графена использовался метод химического осаждения из газовой фазы. Развиты режимы синтеза графенового покрытия на массивных медных образцах и плоской медной фольге. Рост графена происходил за счёт термокаталитического разложения метана на медной каталитической поверхности при температуре 1075 °C. 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 ПЭТ/ЭВА И стеклянную подложки для изготовления термоакустических преобразователей.

В третьей главе рассмотрены энергетический баланс и степень черноты поверхности медных цилиндров без покрытия и с поликристаллическим графеновым покрытием при лучисто-конвективной теплоотдаче в окружающую среду.

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 образцов в процессе нагрева представлена на рисунке 1.



Представленная на **рисунке 1** температура измерена на внутренней стороне стенки медного цилиндра и соответствует температуре на его поверхности. Толщина стенок нагреваемых цилиндров составляет 2 мм. Для стенки цилиндрической формы удельный тепловой поток q через стенку будет иметь следующий вид:

$$q = \frac{\lambda}{r_{in} \ln \frac{r_{out}}{r_{in}}} (T_{in} - T_{out}) \tag{1}$$

где q — удельный тепловой поток, λ — теплопроводность стенки, r_{out} — наружный радиус цилиндрической стенки, r_{in} — внутренний радиус, T_{in} — температура поверхности внутренней стенки, T_{out} — температура поверхности наружной стенки.

Отсюда можно выразить разницу температур между внешней и внутренней поверхностями цилиндра:

$$T_{in} - T_{out} = q \frac{r_{in} \ln \frac{r_{out}}{r_{in}}}{\lambda} = \frac{\dot{Q}}{S_{60K}} \frac{r_{in} \ln \frac{r_{out}}{r_{in}}}{\lambda} = \frac{14.4}{91 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}}}{391} = 0.06 K \quad (2)$$

 \dot{Q} — общий тепловой поток от источника внутри цилиндра, $S_{\rm бок}$ — площадь боковой поверхности цилиндра.

При мощности ТЭН 14.4 Вт перепад температуры по толщине стенки составляет 0.06 °К. Таким образом для данной геометрии образцов показания термопары изнутри цилиндра можно использовать для расчетов, где используется температура поверхности.

Общий баланс системы состоит из вкладов конвекции, теплопроводности и излучения:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{rad} \tag{3}$$

Для определения конвективного вклада воспользуемся следующим выражением:

$$\dot{Q}_{conv} = hS_{60K}(T_{out} - T_{\infty}) \tag{4}$$

где h — коэффициент конвективной теплоотдачи, $S_{60\mathrm{K}}$ — площадь боковой поверхности цилиндра, T_{out} – температура поверхности наружной стенки, T_{∞} – температура среды. В данном случае известны все параметры, кроме коэффициента теплоотдачи. Для его определения рассчитаем число Нуссельта по эмпирической зависимости от чисел Грасгофа и Прандтля — рисунок 2:

$$Nu_f = b(Gr_f Pr_f)^n, (5)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda},\tag{6}$$

$$Nu_{f} = b \left(Gr_{f} Pr_{f} \right)^{n}, \tag{5}$$

$$Pr = \frac{c_{p}\mu}{\lambda}, \tag{6}$$

$$Gr_{L} = \frac{\beta g \rho^{2} (T_{s} - T_{\infty}) L^{3}}{\mu^{2}}, \tag{7}$$

где c_p — теплоёмкость среды, μ — динамическая вязкость, λ — коэффициент теплопроводности, β – температурный коэффициент объёмного расширения газа, g – ускорение свободного падения, ρ – плотность газа, $T_{\rm s}$ – температура поверхности, T_{∞} температура среды, L – характерный линейный размер поверхности теплообмена, b – коэффициент пропорциональности, n – показатель степени. Индекс f указывает на то, что все физические свойства должны быть взяты при $T_f = (T_s + T_{\infty})/2$.

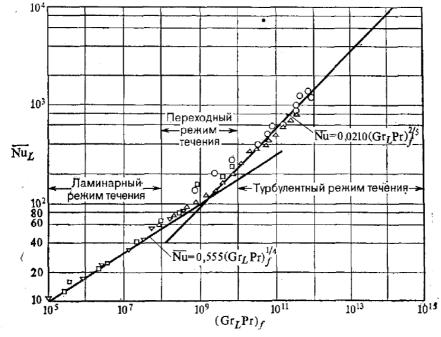


Рисунок 2 Экспериментальные данные по теплообмену для вертикальных пластин и цилиндров в условиях свободной конвекции. вертикальный цилиндр; вертикальная пластина; пластина высотой 23 см; ∇ - пластина высотой 7.6 см

Коэффициент теплоотдачи можно определить согласно формуле:

$$\dot{n} = \frac{Nu \cdot \lambda}{I} \tag{8}$$

где L – характерный линейный размер поверхности теплообмена, λ – коэффициент теплопроводности, Nu — число Нуссельта.

Для установившегося режима теплоотдачи по определенным значениям температуры и перепадов температуры и по данным на рисунке 1 вычислим числа Прандтля, Грасгофа, Нуссельта, а затем непосредственно сам коэффициент теплоотдачи h — **таблица 1**.

² Крейт, Ф., Блэк, У. Основы теплопередачи. Пер. с англ. под ред. д-ра техн. наук, проф. Н.А. Анфимова. – М.: Мир, 1983. – 512 с.

Таблица 1 — Значения чисел Pr, Gr, Nu и коэффициентов теплоотдачи h для установившихся значений температуры на поверхности цилиндров при различных мощностях нагрева. При расчётах величина температуры окружающей среды T_{∞} составляла $10^{\circ}\mathrm{C}$

Тип цилиндра	Q, Bt	Температура, °С	Pr	Gr	Nu	h, Вт/м ² К
Cu	2.3	125	0.699	219798	10.99	11.1
	6.4	260	0.693	208705	10.82	12.7
	9.2	315	0.692	184813	10.49	12.9
	14.4	387	0.863	102852	9.58	12.6
Cu + Gr	2.3	125	0.699	219798	10.99	11.1
	6.4	290	0.692	199635	10.7	12.8
	9.2	360	0.69	180470	10.42	13.3
	14.4	425	0.69	157727	10.08	13.6

Согласно эмпирическим данным для всего рабочего диапазона температур должен наблюдаться ламинарный режим конвективного течения. Это было подтверждено экспериментально путём проведения эксперимента с дымовой визуализацией пространственной формы течения — рисунок 3.

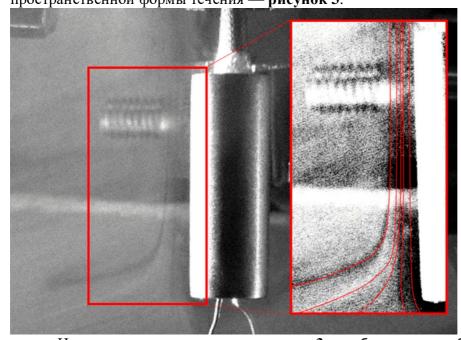


Рисунок 3 — Снимок конвективного потока у поверхности образца, графеном, покрытого температуре при поверхности 425 °C. Красные линии, отмечающие траектории движения воздуха, демонстрируют плавные И непрерывные линии тока без признаков возмущений вторичных вихрей

На представленном на **рисунке 3** изображении наблюдается визуализация конвективного течения вблизи поверхности вертикального медного цилиндра, нагретого до 425 °C. Основная цель эксперимента — подтвердить наличие ламинарного режима естественной конвекции при данных условиях. Анализ снимков конвективных потоков подтверждает наличие ламинарного режима естественной конвекции у поверхности медного цилиндра, нагретого до 425 °C. Плавность траекторий потоков и отсутствие ламинарно-турбулентного перехода указывают на стационарное течение в установившемся режиме теплоотдачи. Результаты согласуются с теоретическими предположениями, что при данном перепаде температуры и характерных размерах цилиндра наблюдается устойчивое ламинарное течение.

Полученные значения коэффициентов конвективной теплоотдачи были использованы для расчёта тепловых потерь (тепловых потоков в окружающую среду),

связанных с конвекцией, при помощи **выражения** (4). Из общего теплого баланса остаются неизвестными вклады излучения и теплопроводности. Для оценки энергетических потерь, связанных с теплопроводностью проводов термопары и нагревателя, воспользуемся следующим выражением:

$$\dot{Q}_{cond} = \lambda S_{ceq} \frac{\Delta T}{\Delta I} \tag{9}$$

где λ — коэффициент теплопроводности проводника, $S_{\text{сеч}}$ — площадь поперечного сечения проводника, ΔT — перепад температур в проводнике на расстоянии Δl .

Зная общий тепловой поток от источника внутри цилиндра \dot{Q} , а также теплоотдачу, обусловленную конвекцией \dot{Q}_{conv} и теплопроводностью \dot{Q}_{cond} , можно рассчитать вклад радиационного излучения при помощи следующего выражения:

$$\dot{Q}_{rad} = \dot{Q} - \dot{Q}_{cond} - \dot{Q}_{conv} \tag{10}$$

Итоговая оценка теплового баланса выглядит следующим образом — рисунок 4.

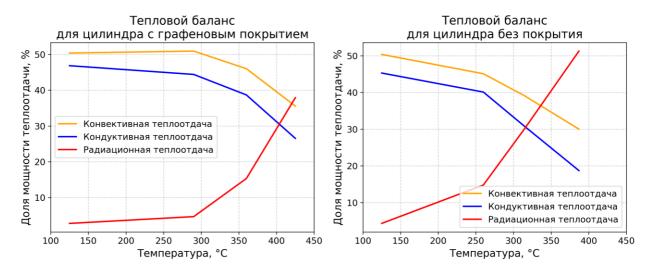


Рисунок 4 — Зависимость энергетического баланса от температуры медных цилиндров с различным типом покрытия

Видно, что наличие покрытия графена существенно влияет на теплоотдачу с поверхности цилиндра. Покрытие из графена не только сохраняет исходные теплотехнические характеристики медной поверхности, но и предотвращает изменение её степени черноты, что напрямую влияет на процессы радиационного теплообмена. Возможность контроля степени черноты меди обусловлено защитными свойствами графенового покрытия: будучи газонепроницаемым, графен защищает поверхность меди от окисления, что, в свою очередь, предотвращает появление оксидного слоя с более высоким значением степени черноты. Для определения степени черноты поверхности медных цилиндров без покрытия и графеновым покрытием воспользуемся законом Стефана-Больцмана:

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon \sigma S_o T_o^4 \tag{11}$$

где ε — степень черноты поверхности, S_o — общая площадь поверхности, σ — постоянная Стефана-Больцмана, T_o — температура поверхности.

Результаты расчёта степени черноты представлены на рисунке 5.

Зависимость коэффициента черноты меди от температуры поверхности

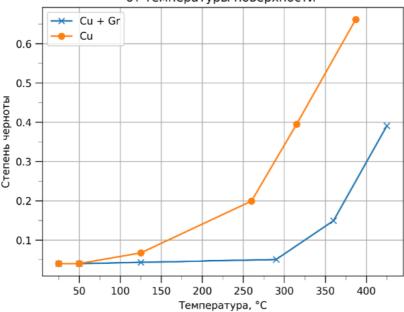


Рисунок 5 — Зависимость степени черноты для цилиндров медных различным типом поверхности температуры нагрева: синяя линия - поверхность меди покрыта графеном, оранжевая медь без покрытия

По полученным оценкам вклада радиационной теплоотдачи можно определить зависимость степени черноты от температуры поверхности цилиндра. Степень черноты может изменяться в зависимости от температуры и от времени выдержки цилиндра при заданной температуре. При температурах ниже 260 °C — 270 °C наличие графенового покрытия приводит к тому, что степень черноты є не изменяется и находится в пределах от 0.04 до 0.06. При температуре выше 270 °C наблюдается изменение коэффициента є с ростом температуры, достигая значения в 0.15 при температуре поверхности 360 °C с последующим резким ростом до 0.39. В то же время для меди без покрытия коэффициент є изменяется с момента начала нагрева. До 260 °C происходит медленное изменение степени черноты, достигая значения 0.2, при этом на данном этапе формируется оксидный слой Cu₂O. При превышении данной температуры Cu₂O окисляется до CuO и, таким образом, у медного образца без графенового покрытия происходит резкое увеличение степени черноты до 0.67, что согласуется с литературными данными. При повышении температуры выше 260 °C степень черноты изменяется с большей скоростью, что обусловлено ускорением окислительных процессов: коэффициент диффузии молекул кислорода составляет 2×10^{-15} м²/с при 200 °C и 60×10^{-15} м²/с при 300 °C. Для сравнения, при температурах ниже 260 °C степень черноты меди, покрытой графеном, держится на уровне 0.04 — 0.05, что подтверждает эффективность графенового покрытия в предотвращении окисления медной поверхности. Таким образом, можно сделать вывод, что наличие графенового покрытия позволяет снизить энергетические потери за счет радиационной теплоотдачи. Например, максимальная мощность радиационного излучения при температуре поверхности 290 °C составила 1.7 кВт/м² для медного цилиндра без покрытия и $0.28~{\rm kBt/m^2}$ для цилиндра с графеновым покрытием, что указывает на существенную разницу в радиационных тепловых потоках — рисунок 4. Мощность излучения была определена по закону Стефана — Больцмана — выражение (11).

Степени черноты образцов с чистой поверхностью и с графеновым покрытием были также получены при помощи тепловизионной съемки полей температуры при нагревании образцов ТЭНом мощностью 14.4 Вт — рисунок 6.

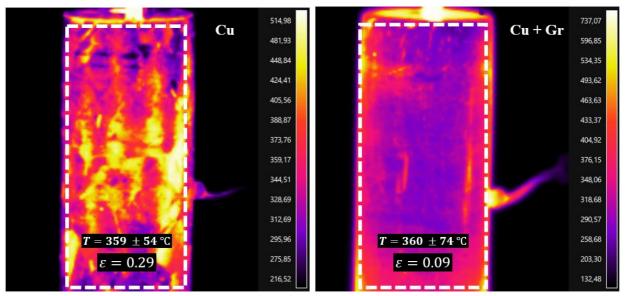


Рисунок 6 — Тепловизионные снимки образцов Cu (медь без покрытия) и Cu + Gr (медь, покрытая графеном), слева и справа соответственно. На снимках отмечены области определения средней температуры (среднее число точек составляло 16 000). Снимок сделан на 5-й (Cu + Gr) и 6-й (Cu) минутах нагрева.

Для каждого образца была выделена область, содержащая в среднем около 16 000 точек измерения, для определения средней температуры поверхности. Нагрев происходил в течение 10 минут при мощности 14.4 Вт. По температурным данным термопары в образце вычислялась степень черноты ε . Вычисление степени черноты осуществлялось по закону Стефана-Больцмана — выражение (11) . Интенсивность свечения пикселей соответствует определенному значению энергетического потока, которое было задано при калибровке.

$$I_{px} \sim \dot{q}_{rad} = \varepsilon_0 \sigma T_o^4 \tag{12}$$

$$T_o = \left(\frac{mI_{px}}{\varepsilon_0 \sigma}\right)^{-4} \tag{13}$$

где m — коэффициент пропорциональности, заданный при калибровке тепловизора. Калибровка прибора была осуществлена по модели абсолютно черного тела ($\varepsilon_0=1.0$) и, таким образом, задавая новую величину степени черноты, можно определить температуру поверхности тела по тепловизионному снимку. Значение степени черноты поверхности задавалось таким образом, чтобы рассчитанная температура совпадала со значениями температуры термопары. Результаты анализа представлены на **рисунке 7**.

Зависимость коэффициента черноты меди от температуры поверхности

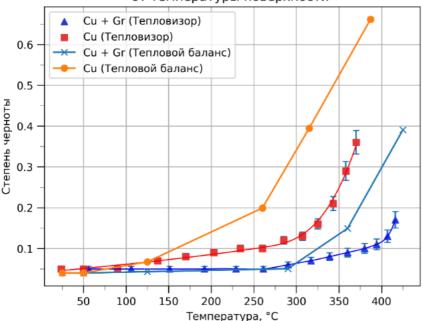


Рисунок 7 — Сравнение значений вычисленных степени черноты ДЛЯ цилиндров медных различным типом поверхности через тепловой баланс (стационарный тепловой режим) и при помощи анализа тепловизионной съемки при нагревании образцов (нестационарный тепловой режим)

В обоих методах вычисления степени черноты (метод теплового баланса и путём анализа снимков тепловизора) результаты качественно совпадают: при отсутствии графенового покрытия скорость окисления поверхности меди и, следовательно, изменение степени черноты поверхности выше. Количественные различия степеней черноты поверхности, определённых методом теплового баланса и на основе анализа тепловизионных снимков, обусловлены нестационарным тепловым режимом при тепловизионной Тепловизионные снимки выполнялись в процессе нагрева при мощности источника 14.4 Вт в течение 10 минут. В то же время при анализе через тепловой баланс в качестве температуры образцов брались их установившиеся значения при стационарном режиме. При таких условиях степень окисления поверхности медных цилиндров была ниже при тепловизионной съемке по сравнению с экспериментами, представленными на рисунке 1, в которых нагрев осуществлялся при различных мощностях, а продолжительность каждого режима нагрева составляла около 15 минут. Более длительное воздействие высоких температур в этих случаях способствовало более интенсивному окислению поверхности. Это объясняет более высокие значения степеней черноты, полученных методом теплового баланса. Однако для медных цилиндров, покрытых графеном, степень черноты остаётся стабильным в обоих случаях в диапазоне температур от комнатной до 260 °C – 270 °C, что подтверждает эффективность графенового покрытия в предотвращении изменения степени черноты медной поверхности. Если же сравнить оба метода при нестационарном режиме, тогда количественные данные близки друг к другу — рисунок 8.

Зависимость коэффициента черноты меди от температуры поверхности

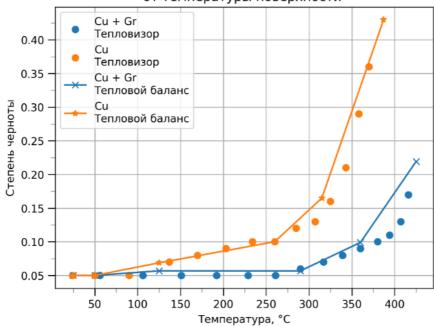


Рисунок 8 Сравнение вычисленных значений степени черноты цилиндров медных различным типом покрытия ОТ температуры поверхности при нагревании (нестационарный тепловой режим) через тепловой баланс и при помощи анализа тепловизионной съемки

На данном рисунке представлено сравнение результатов вычисления степени черноты при нагреве с мощностью 14.4 Вт, полученных с помощью метода расчета через тепловой баланс и методом анализа тепловизионных снимков. Оба метода дают результаты, близкие по величине, что подтверждает их согласованность.

В <u>четвертой главе</u> рассмотрено формирование звуковой волны при термоакустическом эффекте. Описаны основные способы генерации термоакустического излучения, рассмотрена термоакустическая модель Дащевского и проведен расчёт КПД термоакустического преобразователя. Рассмотрены особенности температурного распределения в кристаллах графена.

Активный элемент термоакустического преобразователя — это тонкий токопроводящий слой, через который проходит переменный электрический сигнал. Вследствие закона Джоуля-Ленца в проводнике периодически выделяется тепло и возникают осцилляции температуры токопроводящего покрытия, уходящие в среду в виде быстро затухающих тепловых волн, порождающих, в свою очередь, звуковые волны.

Рассмотрена теоретическая модель Дащевского. Полное выражение для расчёта давления в воздушной среде, создаваемое точечным источником звука, выглядит следующим образом:

$$\Delta p_{\text{среда}}(r,f) = \frac{3 \cdot I^2 R \cdot f}{4 \cdot \pi \cdot \vartheta_{\text{среда}}^2 \cdot |\bar{r}|} \cdot E_{\text{среда}} \cdot e^{-\xi \left(|\bar{r}| - \frac{\vartheta}{2 \cdot f}\right)}, \tag{14}$$

где $\vartheta_{\rm среда}$ — скорость звука в среде, I — сила переменного тока, R — омическое сопротивление графенового слоя, f — частота звука. \bar{r} — радиус-вектор от источника звука до точки наблюдения, ξ — коэффициент затухания звука в среде, $\vartheta_{\rm среда}$ — скорость звука в среде

Для расчёта амплитуды давления, создаваемого протяжённым термоакустическим преобразователем, необходимо разбить поверхность на *N* точечных источников — **рисунок 9**. При этом суммарная тепловая энергия должна быть распределена между всеми точечными источниками.

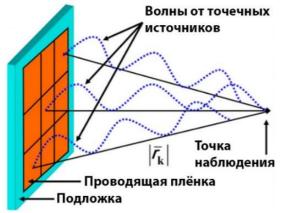


Рисунок 9 — Схематическое представление токопроводящей плёнки в виде набора точечных источников

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

$$\Delta p_{\text{среда}}(r,f) = \left| \sum_{k=1}^{n} \frac{3 \cdot I^{2}R \cdot f}{8 \cdot \pi \cdot \vartheta_{\text{среда}}^{2} \cdot |\bar{r}_{k}|} \cdot E_{\text{среда}} \cdot e^{-\xi \left(|\bar{r}_{k}| - \frac{c}{2 \cdot f}\right)} \cdot e^{-i2\pi \frac{|\bar{r}_{k}| \cdot f}{\vartheta_{\text{среда}}}} \right|, \tag{15}$$

где введено обозначение:

$$E_{\text{среда}} = \frac{\mathrm{e_{\text{среда}}}}{\mathrm{e_{\text{подложка}} + e_{\text{плёнка}} + e_{\text{среда}}}}$$

е - коэффициент тепловой инерции вещества.

Рассмотрена эффективность термоакустического преобразователя. Максимальный коэффициент полезного действия, которого можно достичь в случае использования термоакустических преобразователей, должен подчиняться теореме Карно о коэффициенте полезного действия тепловых двигателей:

$$\eta_{max} \le 1 - \frac{T_0}{T_0 + \Delta T_{max}},\tag{16}$$

где ΔT_{max} — максимальная разница температур между температурой внутри объема звуковой волны и температурой окружающей среды T_0 .

Изменением температуры прогрева графенового покрытия в зависимости от средней мощности и частоты прикладываемого напряжения — рисунок 10.

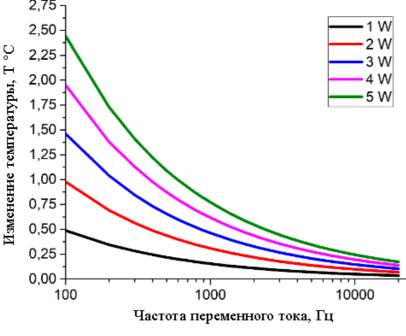


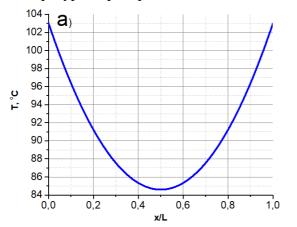
Рисунок 10 — Амплитуда колебаний максимальной температуры нагрева графенового покрытия в зависимости от частоты приложенного напряжения для различных значений выделяемой мощности³

³ Бойко Е.В., Пильник А.А., Смовж Д.В. Теоретическая модель термоакустического излучения в графеновых материалах // Материалы тезисов докладов VII Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика». 2022. С. 241

Термоакустический преобразователь при заданной площади рабочей поверхности и электрической мощности \bar{P}_J достигает максимальной температуры ΔT_{max} в случае, когда токопроводящая плёнка обладает минимальной теплоёмкостью c_p , плотностью ρ и толщиной d. Это подтверждает утверждение Арнольда и Крэндалла⁴, что слой должен быть тонким и с минимальной теплоёмкостью. Это также подтверждается теорией Сяо⁵, что эффективный термофон должен обладать малой удельной теплоёмкостью на единицу площади.

Таким образом, для термоакустических преобразователей диапазон КПД составляет $10^{-6} \le \eta \le 10^{-4}$. Для сравнения, обычные значения КПД для Hi-Fi и студийных динамиков лежат в диапазоне $0.002 \le \eta \le 0.1$ (от 0.2~% до 10~%).

Рассмотрены особенности температурного распределения ⁶ в пределах отдельно взятого кристалла графена. Распределение тепла в графеновом слое осуществляется от границ кристаллита к его центру посредством теплопроводности. При предположении, что толщина слоя графена составляет 0.35 нм, а его протяжённость — 200 мкм, температурное распределение выглядит следующим образом — рисунок 11.



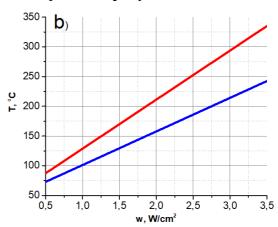


Рисунок 11 — (а) Распределение температуры в графеновом кристаллите на воздухе при удельной мощности $w = 0.7 \text{ Br/cm}^2$. (b) График зависимости температуры в самых горячих (красная линия) и холодных (синяя линия) зонах кристаллита от рассеиваемой мощности

Для кристаллита графена размером 200 мкм расчетная температура находится в диапазоне от 84.5 °C до 103.2 °C. Расчёт косвенно подтверждается перегоранием полимерграфеновых композитов при их джоулевом нагревании, при этом графеновый слой располагался на слое полимера ЭВА. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) температура плавления ЭВА превышает 99 °C. Однако экспериментально полученные значения температуры образцов показали, что при перегорании температура полимера не превышала 85 °C – 90 °C. Из-за малых размеров кристалла графена (около 200 мкм) измерения термопарой показывали среднее значение температурного профиля. Для профиля на **рисунке 11a** среднее значение температуры поверхности составляет 90.55 °C. Таким образом, согласно моделированию, температура на границах кристаллитов превышает точку плавления полимера ЭВА, что может приводить к локализованному расплавлению и повреждению полимерного покрытия.

⁵ Xiao L., Liu P., Liu L., Li Q., Feng Z., Fan S., Jiang K. "High frequency response of carbon nanotube thin film speaker in gases" // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 110. – №. 084311. – P. 1–5. DOI:10.1063/1.3651374 ⁶ Smovzh D.V., Kostogrud I.A., Boyko E.V., Matochkin P.E., Pilnik A.A. "Joule heater based on single-layer graphene" // Nanotechnology. – 2020. – V. 31. – №. 335704. – P. 1–8. DOI:10.1088/1361-6528/ab8ded.

⁴ Arnold H.D., Crandall I.B. "The thermophone as a precision source of sound" // Physical Review. – 1917. – V. 1. – №. 10. – P. 22–38. DOI:10.1103/PhysRev.10.22.

Kostogrud I.A., Boyko E. V., Smovzh D. V. "The main sources of graphene damage at transfer from copper to PET/EVA polymer" // Materials Chemistry and Physics. — 2018. — V. 219. — P. 67–73. DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.08.001

Таким образом, особенность работы графенового нагревателя заключается в том, что выделение мощности происходит неравномерно, поскольку сопротивление самого графена значительно ниже контактных сопротивлений на границах кристаллов. Несмотря на высокую теплопроводность графена происходит неоднородный нагрев поверхности.

В <u>пятой главе</u> была проведена оценка вклада механических колебаний термоакустического преобразователя в интенсивность формируемого звукового поля с помощью атомно-силовой микроскопии, а также проведено исследование влияния неравномерного прогрева кристаллов графена на генерируемое звуковое поле

Для оценки вклада механических колебаний образца в интенсивность генерируемого звука при термоакустическом эффекте было проведено экспериментальное исследование механических колебаний поверхности термофона с использованием сканирующего зондового микроскопа «Наноскан-3D». Для исследования были изготовлены термоакустические преобразователи на основе композита графен-стекло. Сканирование профиля производилось при комнатной температуре поперек графенового слоя: в начале зонд располагался на поверхности стекла, затем, перемещаясь, переходил через границу нанесенной графеновой пленки — рисунок 12.



Вид сверху

Рисунок 12 — Схема измерений на сканирующем зондовом микроскопе. Направление сканирования отмечено стрелкой

Термоакустический преобразователь, состоявший из графеновой плёнки и жаропрочной стеклянной подложки, устанавливался на массивную алюминиевую плиту. Стеклянная подложка была дополнительно теплоизолирована для минимизации влияния термического расширения алюминия на точность измерений. В процессе сканирования, которое длилось 90 секунд, преобразователь работал с мощностью 4.18 Вт/см². Площадь графеновой пленки составляла 1 см². Частота колебаний кантилевера составляла 14.6 кГц, а частота генерируемого звука — 3 кГц. Максимальный уровень звукового давления на расстоянии 20 мм составил 65 дБ. Протяженность профиля составляла 450 мкм. Для сопоставления профилей поверхности и оценки амплитуды колебаний измерения последовательно проводились при выключенном И включенном состоянии термоакустического преобразователя — рисунок 13.

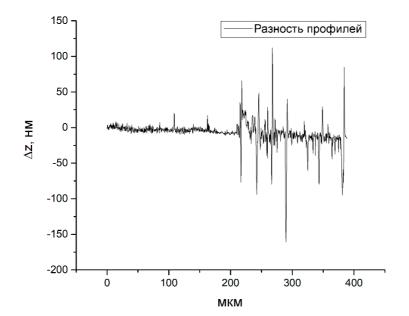


Рисунок 13 — Разница АСМ профилей поверхности термоакустического преобразователя в отключенном и включенном состояниях

Средняя разница между профилями составила 8 нм, при этом максимальное значение составило — 161 нм. Таким образом, максимальная амплитуда колебания подложки не превышала 161 нм, а уровень звукового давления термофона достигал 65 дБ. Оценим какая амплитуда механических колебаний необходима для того, чтобы получить подобную громкость звука. С этой целью воспользуемся выражением для давления, развиваемого плоской поршневой диафрагмой⁸.

$$p = -i\omega\rho \frac{1}{2\pi} \iint \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)_{S} \frac{e^{-ikr}}{r} dS, \qquad (17)$$

где i — мнимая единица, ω — циклическая частота колебаний поршня, ρ — плотность среды, φ — потенциал скорости, k — волновое число, r — радиус-вектор точки наблюдения, dS — элемент площади поршня.

Опуская промежуточные выкладки, запишем выражение для звукового давления в центре диафрагмы:

$$p_0(0) = 2A_o\omega\rho\vartheta \left| \sin\frac{kr_0}{2} \right|,\tag{18}$$

где A_o и ω — амплитуда и частота колебаний поршня, соответственно, ρ - плотность среды, ϑ - скорость звука в среде.

В зависимости от значения $\frac{kr_0}{2} = \frac{\pi r_0}{\lambda}$ звуковое давление в центре диафрагмы может меняться от 0 до $2A_0\omega\rho\vartheta$, соответствующей двойной величине давления в плоской волне.

Зная давление в некоторой точке, можем рассчитать уровень звукового давления в децибелах:

$$L_{spl} = 20log_{10} \frac{p}{20 \cdot 10^{-6}},\tag{19}$$

Наконец, подставим значения плотности и скорости звука в воздушной среде при нормальных условиях и рассчитаем уровень звукового давления при частоте 3 кГц и различных амплитудах колебания диафрагмы — рисунок 14.

⁸ Ржевкин, Сергей Николаевич. Курс лекций по теории звука. Издательство Московского университета, 1960

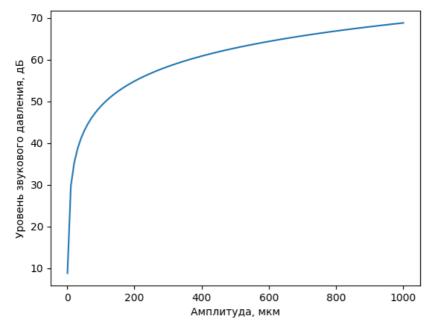


Рисунок 14 — Уровень звукового давления в зависимости от амплитуды колебаний диафрагмы при частоте 3 кГц

Как видно из графика, при частоте 3 к Γ ц амплитуда колебаний поршневой диафрагмы вплоть до 600-700 мкм не может обеспечить громкость звука в 65 д Γ даже при отсутствии диссипации энергии. 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.

особенностей Для исследования влияния теплового выделения В поликристаллическом графеновом покрытии был подготовлен набор термоакустических преобразователей на основе полимер-графеновых композитов с одинаковой геометрией, но с различным омическим сопротивлением. Для каждого образца модельные данные были получены с учетом их теплофизических свойств и геометрии. С каждого образца была снята амплитудно-частотная характеристики и было проведено сравнение с расчетными данными, полученными с помощью модели Дащевского, а именно с использованием выражения (14) для точечного источника. 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 и повреждению графенового покрытия вследствие неоднородного прогрева кристалла графена и сопутствующего локального перегрева и деформации полимера. Параметры образцов (площадь 1.5 см х 1.5 см, средний латеральный размер кристалла графена — 200 мкм) и выделяемая мощность были учтены при апробации модели Дащевского. сравнения теоретического расчета с экспериментальными Результаты представлены на рисунке 15.

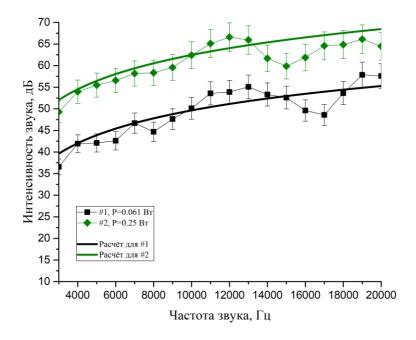


Рисунок 15 — Теоретические и экспериментальные значения интенсивности звука для образцов с различной входной мощностью

В целом модель показала хорошее согласование с опытными данными в диапазоне частот от 3 кГц до 20 кГц. В качестве опорной точки была взята частота 12 кГц, при которой был проведен расчет звукового давления вблизи поверхности поликристаллического покрытия графена. Для этого было использовано выражение (15) для протяженного источника звука. Графеновые кристаллы аппроксимировались квадратными областями с длиной ребра 200 мкм. Для учета неравномерного выделения тепла в пределах отдельно взятых кристаллов графена, каждая квадратная область была разбита на более мелкие области. Полученные расчетные данные представлены на рисунке 16.

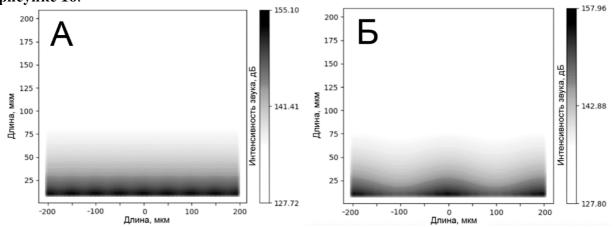


Рисунок 16 — Распределение интенсивности звука у поверхности графена в зависимости от размера кристаллитов: А) протяжённость кристалла составляет 50 мкм, Б) протяжённость кристалла составляет 200 мкм

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. 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 звукового поля,

однако с ростом количества зерен увеличивается общая площадь, занимаемая границами зерен. Они, в свою очередь, могут оказывать 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.

В заключении представлены основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

- 1. Были отработаны методы синтеза на массивных металлических образцах и технологии нанесения графеновых покрытий на неметаллические подложки, включая полимеры и стекло. Описана технология переноса графеновых слоев и нанесения электрических контактов, что позволяет создавать функциональные композиты с заданными электрическими и механическими свойствами. Анализ полигональной кристаллографической структуры поверхности медной каталитической подложки показал, что средний размер кристаллитов графена составляет 200 мкм. Геометрия кристаллитов может оказывать значительное влияние на электрическую проводимость и тепловыделение.
- 2. Впервые продемонстрирована возможность использования графеновых покрытий для контроля степени черноты и предотвращения окисления медных поверхностей при температурах до 260 °C. Было установлено, что графеновое покрытие снижает радиационные потери в 6 раз при температуре поверхности меди 290 °C, что подтверждает его перспективность для применения в высокотемпературных и энергетически эффективных системах. Для дальнейшего повышения эффективности защитных свойств требуется совершенствование технологий синтеза и переноса монокристаллического графена.
- 3. Используя положения теоретической модели Дащевского и дополнительно учитывая особенности локальные выделения джоулева тепла в поликристаллическом графене, исследован термоакустический эффект. Установлено, что неравномерность прогрева и размер кристаллитов графена влияют на процесс генерации звука лишь на микроскопических масштабах, сравнимых с характерным размером кристаллитов графена, не оказывая значительного влияния на акустические характеристики системы на макроуровне при типичных условиях эксплуатации. Показано, что коэффициент полезного действия термоакустического преобразователя лежит в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-4} .
- 4. Впервые экспериментально доказано, что основным механизмом генерации звука в данных устройствах является термоакустический эффект, а не механические колебания подложки. Были разработаны и протестированы термоакустические преобразователи на основе графен-стеклянного композита с удельной мощностью 4.18 Вт/см².

Результаты работы показывают, что использование графеновых покрытий и термоакустических преобразователей перспективно в промышленности, электронике, аудиотехнике. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации существующих технологий и разработки новых устройств, включая миниатюрные звуковые излучатели и нагревательные элементы.

СПИСОК ИЗБРАННЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

- 1. Dmitry Vladimirovich Smovzh, Ilya Alexeevich Kostogrud, **Evgeny Victorovich Boyko**, Pavel Evgenyevich Matochkin, Andrey Alexandrovich Pilnik, "Joule heater based on single-layer graphene" // Nanotechnology. − 2020. − V. 31. − №. 335704. − P. 1–8.
- 2. **E. V. Boyko**, I. A. Kostogrud, I. A. Bezrukov, A. S. Krivenko, 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. − V. 6. − №. 125628. − P. 1–7.
- 3. **E. V. Boyko**, I. A. Kostogrud, A. A. Pilnik, D. V. Smovzh, "Thermoacoustics and Temperature Distribution on the Surface of a Polymer-Graphene Composite" // International Journal of Thermophysics. − 2022. − V. 43. − №. 29. − P. 1−9.
- 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. Т. 61. №. 5. С. 888-897.
- 5. I. A. Kostogrud, **E. V. Boyko**, D. V. Smovzh, "The main sources of graphene damage at transfer from copper to PET/EVA polymer" // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 219. P. 67–73.
- 6. I. A. Kostogrud, **E. V. Boyko**, D. V. Smovzh, "CVD Graphene Transfer from Copper Substrate to Polymer" // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. №. 11. P. 11476–11479.
- 7. D. V. Smovzh, **E. V. Boyko**, I. A. Kostogrud, "Modification of crystal structure of copper surface during graphene synthesis" // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1128. №. 012109. P. 1–6.
- 8. **E. V. Boyko**, I. A. Kostogrud, D. V. Smovzh, P. E. Matochkin, "Method for determining the adhesion force between graphene and copper" // EPJ Web of Conferences. 2019. V. 196. №. 00057. P. 1–6.
- 9. I. A. Kostogrud, **E. V. Boyko**, "The effect of grains crystallographic orientations of copper substrate on graphene growth" // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1359. №. 012102. P. 1–6.
- 10. **E. V. Boyko**, D. V. Smovzh, "Morphology and optical properties of films based on CVD graphene and nanostructured gold" // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1359. №. 012100. P. 1–5.
- 11. **E. V. Boyko**, I. A. Kostogrud, D. V. Smovzh, "Optical properties of polymer-graphene composites coated with gold and silver alloy nanoparticles" // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1675. №. 012089. P. 1–7.
- 12. I. A. Kostogrud, **E. V. Boyko**, 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. − V. 1105. − №. 012139. − P. 1–5.
- 13. D. V. Smovzh, **E. V. Boyko**, I. A. Kostogrud, "Modification of crystal structure of copper surface during graphene synthesis" // Journal of Physics: Conference Series. -2018. V. 1128. N. 012109. P. 1-6.
- 14. **E. V Boyko**, I. A. Kostogrud, "Plasmon resonance in CVD graphene-silver nanoparticle composites" // XXXV Sib. Thermophys. Semin. Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1382. №. 12150. P. 1–5.
- 15. I. A. Kostogrud, **E. V. Boyko**, D. V. Smovzh, "Effect of hydrogen concentration on CVD synthesis of graphene" // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1382. №. 012157. P. 1–6.